INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CONJUNTOS
ELETRODO-MEMBRANA-ELETRODO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
BASEADAS NO USO DE MEMBRANA POLIMÉRICA CONDUTORA DE
PRÓTONS (PEMFC) POR IMPRESSÃO A TELA.**

RAFAEL NOGUEIRA BONIFÁCIO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Linardi

São Paulo

2010

DEDICATÓRIA

Toda minha gratidão por mais essa conquista é dedicada a aquele que planejou todos os passos da minha vida. Os que foram, os que são, e os que ainda serão. A aquele que tem no seu livro todos os meus dias escritos, desde antes da fundação do mundo. A aquele que prometeu e tem estado comigo todos os dias. Ao meu amado Deus e Pai, ao meu Senhor Jesus Cristo e ao Espírito Santo de Deus dedico esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, pela disposição, pela força, pela inspiração, pelos recursos e pelo plano de carreira que definiu para mim e por tudo que as palavras são incapazes de expressar.

A minha amada mãe, Claudinêda Serra Nogueira, pelo apoio e paciência recebidos até aqui.

Ao prof. Dr. Marcelo Linardi, por sempre me apoiar prontamente em minhas iniciativas e necessidades profissionais.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, em especial ao Centro de Célula a combustível e Hidrogênio (CCCH). Pelo conhecimento proporcionado até aqui, o qual foi fundamental para a realização deste trabalho.

Aos membros do grupo do CCCH que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo apoio financeiro, mediante concessão de bolsa de estudos.

A Gráfica e editora Altamisa LTDA pelo auxílio no projeto e confecção das facas de corte.

A escola SENAI Theobaldo de Nigris, em especial a Maristela Cherubine Jacome e a Ricardo Cuenca pela concessão de uso dos laboratórios de caracterização de tintas e pela assessoria necessária, respectivamente.

Aos amigos, pelo agradável convívio.

A todos que de alguma forma contribuíram para que eu vencesse mais esse desafio.

Todos os tesouros da sabedoria e da ciência
humana estão ocultos em Cristo Jesus.
Colossenses 2:3.

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CONJUNTOS
ELETRODO-MEMBRANA-ELETRODO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
BASEADAS NO USO DE MEMBRANA POLIMÉRICA CONDUTORA DE
PRÓTONS (PEMFC) POR IMPRESSÃO A TELA.**

Rafael Nogueira Bonifácio

RESUMO

Energia é um recurso que historicamente apresenta tendência de crescimento de demanda. Projeções indicam que, para suprir as necessidades energéticas do futuro, será necessário um uso massivo do hidrogênio como combustível. O uso de sistemas de célula a combustível baseada no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) tem características que permitem sua aplicação para geração de energia elétrica em aplicações estacionárias, automotivas e portáteis. O uso de hidrogênio como combustível para PEMFC apresenta a vantagem de resultar em baixa emissão de poluentes quando comparado às dos combustíveis fósseis. Para que ocorram as reações em uma PEMFC é necessária a construção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA), sendo o processo de produção de MEAs e os materiais utilizados, relevantes no custo final do kW instalado para geração de energia por sistemas de célula a combustível, o que é, atualmente, uma barreira tecnológica e financeira para a aplicação em grande escala desta tecnologia. Nesse trabalho foi desenvolvido um processo de produção de MEAs por impressão a tela que apresenta alta reprodutibilidade, rapidez e baixo custo. Foram desenvolvidos o processo de impressão a tela e a composição de uma tinta precursora da camada catalisadora (TPCC), que permitem o preparo de eletrodos para confecção de MEAs com a aplicação da massa exata de eletrocatalisador adequada para cátodos 0,6 miligramas de platina por centímetro quadrados ($\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) e ânodos 0,4 $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ em apenas uma aplicação por eletrodo. A TPCC foi desenvolvida, produzida, aplicada e caracterizada, apresentando características semelhantes a de tintas de impressão a tela para outras aplicações. Os MEAs produzidos apresentaram desempenho de até 712 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 600 mV para MEAs de 25 cm^2 e o custo para produção de MEAs de 247,86 cm^2 capazes de gerar 1 kW de energia foi estimado em R\$ 13.939,45, considerando custo de equipamentos, materiais e mão de obra.

DEVELOPMENT OF A MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY PRODUCTION PROCESS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL (PEMFC) BY SIEVE PRINTING.

Rafael Nogueira Bonifácio

ABSTRACT

Energy is a resource that presents historical trend of growth in demand. Projections indicate that future energy needs will require a massive use of hydrogen as fuel. The use of systems based on the use of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) has features that allow its application for stationary applications, automotive and portable power generation. The use of hydrogen as fuel for PEMFC has the advantage low pollutants' emission, when compared to fossil fuels. For the reactions in a PEMFC is necessary to build membrane electrode assembly (MEA). And the production of MEAs and its materials are relevant to the final cost of kW of power generated by systems of fuel cell. This represent currently a technological and financial barriers to large-scale application of this technology. In this work a process of MEAs fabrication were developed that showed high reproducibility, rapidity and low cost by sieve printing. The process of sieve printing and the ink composition as a precursor to the catalyst layer were developed, which allow the preparation of electrodes for MEAs fabrication with the implementation of the exact catalyst loading, 0.6 milligrams of platinum per square centimeters ($\text{mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$) suitable for cathodes and 0.4 $\text{mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ for anode in only one application step per electrode. The ink was developed, produced, characterized and used with similar characteristics to ink of sieve printing build for other applications. The MEAs produced had a performance of up to 712 $\text{mA}.\text{cm}^{-2}$ by 600 mV to 25 cm^2 MEA area. The MEA cost production for MEAs of 247.86 cm^2 , that can generate 1 kilowatt of energy was estimated to US\$ 7,744.14 including cost of equipment, materials and labor.

SUMÁRIO

Página

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	A questão energética	21
1.2	Células a combustível	23
2	REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1	Célula a combustível	25
2.1.1	Células a membrana polimérica condutora de prótons	26
2.2	Confecção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo	30
2.2.1	Impressão a tela	44
2.2.2	Tintas	45
2.3	Curva de polarização	51
3	OBJETIVOS	54
3.1	Objetivos específicos	54
4	METODOLOGIA	55
4.1	Tratamento químico da membrana Nafion	55
4.2	Determinação do teor de Nafion nas soluções utilizadas	56
4.3	Estudo da interação de solventes com a membrana Nafion	56
4.4	Determinação dos solventes da tinta precursora da camada catalisadora	57
4.5	Determinação das concentrações limites de sólidos na composição da tinta precursora da camada catalisadora	58
4.6	Determinação de tensão superficial	59
4.7	Preparo de tinta precursora da camada catalisadora	61
4.8	Determinação dos parâmetros de secagem da tinta precursora da camada catalisadora	62
4.9	Caracterização da tinta precursora da camada catalisadora	62
4.10	Determinação da matriz de impressão	65
4.11	Aplicação da tinta precursora da camada catalisadora	67

4.11.1	Controle da carga de platina aplicada	68
4.12	Prensagem de MEAs	69
4.13	Armazenamento de MEAs	70
4.14	Tratamento químico dos MEAs	70
4.15	Experimentos para otimização da interface trifásica	71
4.16	Avaliação dos MEAs	72
4.16.1	Curvas de polarização	73
4.16.2	Microscopia eletrônica de varredura	75
4.17	Corte semi-automatizado de espaçadores, membranas e eletrodos	75
4.18	Desenvolvimentos para produção em escala	76
4.18.8	Estimativa de custo por quilowatt	77
5	RESULTADOS	78
5.1	Experimentos iniciais	78
5.1.1	Estudo das soluções de Nafion	80
5.1.2	Estudo de interações dos solventes com a membrana	81
5.1.3	Determinação da matriz de impressão	83
5.2	Determinação de variáveis de impressão	84
5.3	Escolha do substrato de impressão	85
5.3.1	Impressão sobre a camada difusora de gases	86
5.4	Substituição do solvente da TPCC	87
5.5	Forma de armazenamento dos MEAs	90
5.6	Ajustes no processo de impressão	91
5.6.1	Estudo de tensão superficial	93
5.7	Estudos de ativação dos MEAs	97
5.8	Aumento da interface trifásica	101
5.8.1	Aumento da interface trifásica por aditivção da tinta precursora	102
5.9	Redução da polarização por queda-ôhmica	111
5.10	Determinação dos parâmetros de prensagem de MEAs	112
5.11	Caracterização da tinta precursora da camada catalisadora	113
5.12	Aumento de escala	116
5.13	Estimativa de custo	119
6	CONCLUSÕES	123
7	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	125
8	TRABALHOS RESULTANTES DA DISSERTAÇÃO	126

ANEXO A – Cotação de balanças	127
ANEXO B – Cotações de máquinas de impressão a tela	128
ANEXO C – Cotações de estufas e seus termômetros	132
ANEXO D – Cotações de membrana Nafion 115	137
ANEXO E – Cotação de eletrocatalisador	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Descarbonização da matriz energética.....	23
Tabela 2 - Pressão de vapor de alguns solventes.....	46
Tabela 3 - Teor de sólido das soluções de Nafion	80
Tabela 4 - Massa específica das soluções de Nafion.....	81
Tabela 5 - Classificação de solventes e de soluções de Nafion quanto à velocidade de espalhamento quando aplicados sobre a membrana Nafion 115.....	81
Tabela 6 - Classificação de solventes e de soluções de Nafion quanto à ordem de evaporação quando aplicados sobre a membrana Nafion 115.....	82
Tabela 7 - Volume interno dos tecidos estudados.....	83
Tabela 8 - Valores de tensão superficial de alguns solventes estudados.....	94
Tabela 9 - Viscosidade de tinta serigráfica de estamparia e da melhor tinta precursora da camada catalisadora formulada (T3).....	114
Tabela 10 - Massa específica das tintas precursoras da camada catalisadora T1, T2 e T3.....	114
Tabela 11 - Custo da tinta precursora da camada catalisadora (T3).....	120

Tabela 12 – Custo dos outros materiais utilizados no preparo de MEAs	120
Tabela 13 - Custos com mão de obra para a produção de MEAs	120
Tabela 14 - Custos, depreciados mensalmente, dos equipamentos necessários para o preparo e aplicação da tinta precursora da camada catalisadora na confeção de MEAs	121
Tabela 15 - Custo estimado dos MEAs para geração de 1 kW de energia elétrica considerando um consumo de 20 % da energia gerada no módulo de potência por seus próprios sistemas auxiliares	121

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Projeção de aumento da população mundial até o ano de 2050.....	22
Figura 2 - Esquema simplificado de um sistema de célula a combustível.....	27
Figura 3 - Reações em uma PEMFC abastecida com hidrogênio e oxigênio.....	28
Figura 4 - Estrutura química da membrana Nafion.....	28
Figura 5 - Componentes e etapas do processo de impressão a tela.....	45
Figura 6 - Características de uma película de tinta após aplicação e secagem em função da concentração volumétrica de partículas.....	48
Figura 7 - Gráfico representativo de uma curva de polarização típica.....	53
Figura 8 - Tensiômetro KRUSS K8551.....	60
Figura 9 - Viscosímetros utilizados: (a) Brookfield e (b) Laray.....	64
Figura 10 - <i>Tack-O-Scope</i> utilizado nos ensaios.....	64
Figura 11 - Matriz de impressão área de impressão delimitado com resina inadequada após poucos ciclos de utilização.....	65
Figura 12 - Máquina de impressão a tela E1 da empresa EKRA.....	67

Figura 13 - Estação de testes com célula unitária, garrafas para aquecimento e umidificação dos gases reagentes, controladores de vazão e pressão de gases, controladores de temperatura das garrafas e da célula unitária e computador para uso do <i>software</i> SCDinamica.....	74
Figura 14 - Espaçador feito manualmente.....	75
Figura 15 - Projetos de facas de corte para: (a) espaçadores; (b) membrana e (c) eletrodos.....	76
Figura 16 - Membrana Nafion impressa por aplicação da tinta precursora da camada catalisadora previamente conhecida (T1) ^[14] , por impressão a tela em 11 repetições do processo de impressão, com etapas intermediárias de secagem em estufa a 120 °C e ambientação sob mesa com lâmpadas incandescentes. Ambas com aplicação das massas de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² em ânodos e cátodos, respectivamente.....	79
Figura 17 - Aumento da massa transferida em função da redução da velocidade de impressão entre 110 e 10 mm.min ⁻¹	84
Figura 18 - Comparação entre a aplicação da camada catalisadora sobre membrana Nafion 115 e tecido de carbono. Em ambos os casos foi feita a aplicação de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm ² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....	87
Figura 19 - Desempenho de MEAs produzidos a partir de eletrodos impressos sobre camada difusora de gases (GDL), com as TPCCs T1 e T2. Em todos os casos foi feita a aplicação de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm ² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....	89

Figura 20 - Micrografia eletrônica de varredura do MEA 6	90
Figura 21 - Comparação entre o desempenho de MEAs armazenamento em ambiente umedecido (hidratação da membrana) e MEAs armazenados em célula, com torque de 3 N.m. Os MEAs 5, 7 e 8 foram produzidos com a TPCC T2, os cátodos foram preparados com 4, 4 e 3 etapas de impressão, respectivamente, e todos os ânodos foram preparados com 3 etapas de impressão. Todos os MEAs receberam a aplicação de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm ⁻² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....	91
Figura 22 - Comparação entre o desempenho de MEAs preparados com eletrodos produzidos por telas de 50 l.cm ⁻¹ e 32 l.cm ⁻¹ , em diferente números de repetições do processo de aplicação da camada catalisadora, mas todos com a aplicação de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm ⁻² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....	92
Figura 23 - Tensão superficial das soluções de Nafion em função da concentração de solventes a 25°C	93
Figura 24 - Comparação entre os MEAs produzidos com as tintas T1, T2 e T3. Em todos os casos foi feita a aplicação de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm ⁻² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....	95
Figura 25 - Micrografias de: (a) MEA e (b) MEA 19, produzidos respectivamente com as tintas precursoras da camada catalisadora T2 e T3	96

Figura 26 - Desempenho do MEA 11 com aplicação de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² ânodos e cátodo, respectivamente, após 3,5 e após 24 horas de ativação. Em ambos os casos foi feita avaliação em célula de 25 cm ⁻² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....	98
Figura 27 - Comparação entre os MEAs que tiveram seus eletrodos tratados antes da prensagem e o padrão sem tratamento. Em todos os experimentos foi feita a aplicação de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm ⁻² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....	99
Figura 28 - Desempenho do MEA 17 com aplicação de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente, antes e após tratamento com HNO ₃ . Em ambos os experimentos foi feita avaliação em célula de 25 cm ⁻² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....	100
Figura 29 - Desempenho do MEA 18 com aplicação de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente, antes e após o tratamento com ácido sulfúrico. Em ambos os casos foi feita avaliação em célula de 25 cm ⁻² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....	101
Figura 30 - Estudo de distribuição da camada catalisadora em ambos os lados do cátodo. Em ambos os casos foi feita a aplicação de 0,4 e 0,6 mg _{Pt} .cm ⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm ⁻² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....	102

Figura 31 - Avaliação de MEAs sem aditivação da camada catalisadora (T3); com adição de formadores de poros 40 % em massa de LiCO_3 (carbonato de lítio) e de 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ em relação à soma das massas de ionômero de Nafion e eletrocatalisador (T4); com adição de formadores de poros 40 % em massa de LiCO_3 (carbonato de lítio) e de 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ em relação à soma das massas de ionômero de Nafion e eletrocatalisador e aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total de sólidos (T5); Ambos (MEA 21 e MEA 22) avaliados antes e após lavagem em solução de H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ a 80 °C e com HNO_3 0,72 mol.L⁻¹ a 25 °C respectivamente. Todos os MEAs foram preparados com a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente, avaliados em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....104

Figura 32 - Micrografia de eletrodo preparados com tinta precursora da camada catalisadora sem formador de poros (T3).....105

Figura 33 - Micrografia de eletrodo preparado com tinta precursora da camada catalisadora contendo aditivos formadores de poros (40 % em massa de LiCO_3 e 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ e relação ao total de sólidos, Nafion + eletrocatalisador).....105

Figura 34 – Micrografia de eletrodo preparado com tinta precursora da camada catalisadora contendo aditivos formadores de poros (40 % em massa de LiCO_3 e 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ e relação ao total de sólidos, Nafion + eletrocatalisador) e com aumento da quantidade de ionômeros de Nafion mantendo a proporção entre sólidos e Nafion em 65 : 35.....106

Figura 35 - Avaliação de MEAs sem aditivção da camada catalisadora (T3); com adição de 50 % em massa de carbono Vulcan XC72-R (T6); com adição de 50 % de carbono Vulcan XC72-R em relação ao total de sólidos (Nafion + Eletrocatalisador Pt/C) com aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total e sólidos (T7); Todos os MEAs foram preparados com a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente, avaliados em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....108

Figura 36 - Avaliação de MEAs sem aditivção da camada catalisadora (T3); com adição de 50 % em massa de carbono Vulcan XC72-R (T6); com adição de 50 % de carbono Vulcan XC72-R em relação ao total de sólidos (Nafion + Eletrocatalisador Pt/C) com aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total e sólidos (T7); com adição de 50 % de carbono Vulcan XC72 em relação ao total de sólidos (Nafion + Eletrocatalisador Pt/C) com aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total e sólidos (T8); e com adição de 50 % em massa de carbono Vulcan XC72 (T9). Todos os MEAs foram preparados com a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente, avaliados em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....109

Figura 37 - Avaliação de MEAs sem aditivação da camada catalisadora (T3); com adição de formadores de poros 40 % em massa de LiCO_3 (carbonato de lítio) e de 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ em relação à soma das massas de ionômero de Nafion e eletrocatalisador (T4); com adição de formadores de poros 40 % em massa de LiCO_3 (carbonato de lítio) e de 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ em relação à soma das massas de ionômero de Nafion e eletrocatalisador e aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total de sólidos (T5); Com adição de 50 % em massa de carbono Vulcan XC72-R (T6); com adição de 50 % de carbono Vulcan XC72-R em relação ao total de sólidos (Nafion + Eletrocatalisador Pt/C) com aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total e sólidos (T7); com adição de 50 % de carbono Vulcan XC72 em relação ao total de sólidos (Nafion + Eletrocatalisador Pt/C) com aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total e sólidos (T8); e com adição de 50 % em massa de carbono Vulcan XC72 (T9). Todos os MEAs foram preparados com a aplicação de $0,4$ e $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ em ânodos e cátodo, respectivamente, avaliados em célula de 25 cm^2 a 75°C , alimentada com hidrogênio a 90°C e oxigênio a 85°C , ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....110

Figura 38 – Comparação entre MEAs preparados com e sem o estiramento da membrana Nafion. Ambos preparados com a aplicação de $0,4$ e $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm^2 a 75°C , alimentada com hidrogênio a 90°C e oxigênio a 85°C , ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....111

Figura 39 - Desempenhos de MEAs preparados por diversos processos de prensagem. Todos os MEAs foram preparados com a aplicação de $0,4$ e $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm^2 a 75°C , alimentada com hidrogênio a 90°C e oxigênio a 85°C , ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).....113

Figura 40 - <i>Tack</i> inicial ($t = 0$) e sua variação com o tempo para uma tinta serigráfica comum (usada em estamparia de tecidos) e para a tinta precursora da camada catalisadora.....	115
Figura 41 - Faca corte de (a) espaçadores; (b) membranas; (c) eletrodos; e (d) Os materiais cortados.....	117
Figura 42 - Partes do equipamento desenvolvido: (a) para dispersão dos componentes da tinta e (b) para concentração da massa sólida mediante aquecimento para remoção dos solventes.....	118
Figura 43 - MEA de 248 cm^2 para módulo de potência. Com a aplicação de 0,4 e $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 248 cm^2 a 55°C alimentada com hidrogênio a 65°C e oxigênio a 60°C , ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização).....	119

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

BCM.cm ⁻²	-	Bilhões de micrômetros cúbicos por centímetros quadrados
CaC	-	Célula a Combustível
CC	-	Camada catalisadora
CCCH	-	Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio
CCSV	-	Concentração crítica de sólidos em volume
CL	-	Catalytic Layer – Camada catalisadora
CVCP	-	Concentração crítica volumétrica de partículas
CVP	-	Concentração volumétrica de partículas
EPS	-	Eletrólito polimérico sólido
GDL	-	Gas diffusion layer – camada difusora de gases.
H ₂ O _{up}	-	Água ultra-pura
IPEN	-	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
MEA	-	Membrane Electrode Assembly. Conjunto eletrodo-membrana-eletrodo.
PAFC	-	Phosphoric Acid Fuel Cells - Célula a combustível baseada no uso de ácido fosfórico como eletrólito.
PEMFC	-	Proton Exchange Membrane Fuel Cell - Células a combustível baseada no uso de membrana polimérica condutora de prótons.
PTFE	-	Politetrafluoretileno
Pt/C	-	Eletrocatalisador com nanopartículas de platina suportadas em micro partículas de carbono.
TPCC	-	Tinta precursora da camada catalisadora
2EEA	-	2,2 etoxi-etil acetato

1 INTRODUÇÃO

A energia é um recurso básico, necessário à realização da maioria das atividades da sociedade moderna. Processos industriais, sistemas de transporte, de aquecimento doméstico, e de entretenimento entre outros, geram demandas cada vez maiores de energia elétrica. Esse aumento de demanda pode ser considerado uma tendência irreversível, devido ao fato da população mundial vir crescendo intensamente nas últimas décadas e porque o consumo de energia é necessário para o desenvolvimento social e econômico de regiões e países. No entanto, a geração de energia tem causado degradação ao meio ambiente.

1.1 A QUESTÃO ENERGÉTICA

No início do século XIX, os sistemas de transportes Europeus eram baseados na tração animal, e o preparo de refeições e o aquecimento doméstico na queima de madeira. Atualmente, os combustíveis fósseis constituem a principal fonte de energia para os setores de transporte e geração de energia elétrica^[1]. Num período de 150 anos, a matriz energética mundial passou por algumas mudanças. Primeiramente da madeira para o carvão, diversificando-se com o posterior surgimento do petróleo, do gás natural e das energias hidroelétrica e nuclear, e mais recentemente das energias renováveis^[1,2].

A demanda mundial de energia é uma tendência historicamente crescente e irreversível por diversos fatores, dentre eles podemos citar o aumento da população mundial, que vem ocorrendo a altas taxas; devendo ultrapassar a marca de 9,2 bilhões de pessoas até 2050, o que corresponde a um aumento populacional de 43 %^[3,4]. Na Figura 1 é apresentada a projeção de aumento da população mundial até o ano de 2050.

Figura 1 – Projeção de aumento da população mundial até o ano de 2050. Adaptado de: United Nations^[5].

Maior população implica em maior produção de alimentos, de bens de consumo, mais importações e exportações, fazendo a economia mundial crescer incessantemente, o que leva a um maior consumo de energia.

Outro fato importante é que nos últimos anos tem ocorrido um grande crescimento nas regiões urbanas, havendo dados que indicam que mais de 50 % da população mundial atual já é urbana, o que intensifica todos os fatores socioculturais ligados ao consumo de energia^[6,7]. As grandes preocupações ambientais, os avanços tecnológicos, o alarmante crescimento da demanda mundial de energia e outras forças sócio-econômicas, como o próprio sistema capitalista, que baseia a movimentação da economia em consumo de bens, conforto e status, tem conduzido as nações à busca de novos recursos energéticos^[1,2,8].

O metano, principal constituinte do gás natural, de fórmula molecular CH_4 , é atualmente a fonte de geração de energia mais usada sob o ponto de vista ambiental e econômico. No entanto, considerando que as fontes fósseis são finitas, e que têm eficiência energética relativamente baixa, distribuição geográfica desigual e resultam em degradação ao meio ambiente, existem programas de pesquisa em várias nações buscando-se preparar/estabelecer uma economia baseada no uso do hidrogênio^[9]. Uma tecnologia baseada no uso do hidrogênio reduziria drasticamente as emissões de carbono. Na Tabela 1

é apresentada a descarbonização da matriz energética mundial, relacionando a proporção entre carbono e hidrogênio presente nas moléculas de alguns combustíveis.

Tabela 1 – Descarbonização da matriz energética.

Descarbonização da matriz energética mundial (proporção entre átomos por molécula de combustível)		
Combustível	Carbono	Hidrogênio
Carvão	1	1
Óleos	1	2
Gás natural	1	4
Hidrogênio	0	2

Adaptado de: Pegurier 2007^[6]

Segundo projeções, em 2080 o hidrogênio será a principal fonte de energia do mundo, e acredita-se que 90 % da energia provirá do hidrogênio. Nesse processo, o gás natural deverá ser o composto responsável pela transição entre o petróleo e o hidrogênio^[9].

Neste cenário de projeções que demonstram a forte viabilidade para o uso massivo do hidrogênio ainda nesse século, o desenvolvimento de sistemas capazes de aproveitar ao máximo o potencial energético desse combustível se tornam extremamente importantes.

1.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível são, em princípio, baterias de funcionamento contínuo, ou seja, conversores diretos de energia química em elétrica e térmica, capazes de gerar corrente contínua por meio do suprimento de combustível e oxidante do meio externo. Dentre os diversos tipos de células a combustível existentes, as baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFCs), têm características que tornam seu uso viável tanto para aplicações estacionárias quanto para as portáteis e até mesmo automotivas (com uso de um motor elétrico). No entanto, barreiras financeiras, entre outras, ainda impedem a aplicação massiva de sistemas de PEMFCs, o que tem direcionado algumas pesquisas à redução de custos.

Um sistema de célula a combustível do tipo PEMFC, suprido com hidrogênio e oxigênio do meio externo, produz energia elétrica e térmica com alta eficiência, gerando água como subproduto da reação.

A estrutura onde as reações de uma PEMFC ocorrem é o conjunto eletrodo-membrana-eletrodo (MEA), o qual corresponde a uma parte significativa do custo total do sistema de célula a combustível. Este trabalho tem como foco o desenvolvimento de um processo de produção de MEAs para PEMFCs com alta reprodutibilidade, de rápida e fácil execução, que proporcione aumento de eficiência em relação aos métodos e técnicas conhecidos e que proporcione/apresente redução de custos e outras características pertinentes ao aumento de escala. O sistema conhecido como impressão à tela ou *Sieve Printing*, dentre outros, vem sendo utilizado no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN para a aplicação da camada catalisadora no preparo de MEAs, sendo o processo escolhido para estudo e desenvolvimento neste trabalho, por permitir a produção de eletrodos de variadas formas e dimensões, possibilitando que os desenvolvimentos realizados sejam utilizados, quando necessário, no preparo de MEAs de grandes dimensões.

Para alcançar as metas mencionadas, se faz necessária a formulação, preparo, caracterização e aplicação de uma tinta precursora da camada catalisadora (TPCC) das reações de uma célula a combustível do tipo PEMFC, adaptada ao processo de impressão a tela. Sendo a caracterização um cuidado inédito em relação ao estado da técnica, que proporciona reprodutibilidade a tinta precursora da camada catalisadora preparada e ao processo de produção de eletrodos para confecção de MEAs.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre sistemas de células a combustível, em especial as baseadas no uso de membrana polimérica trocadora de prótons, denominada PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, incluindo a produção do conjunto eletrodo-membrana-eletrodo, denominado MEA, do inglês *Membrane Electrode Assembly* e seus componentes, a composição da camada catalisadora e algumas formas de seu preparo e aplicação; e em especial o processo de impressão a tela com os devidos parâmetros de controle e as principais variáveis. Além de aspectos da produção e caracterização de tintas e das formas de avaliação de MEAs.

2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A mais de cem anos descobriu-se o princípio de funcionamento de sistemas de células a combustível, do inglês *Fuel Cell*, ou ainda pilha a combustível. Sua aplicação prática deu-se somente em 1960, no programa espacial norte-americano. Com o grande desenvolvimento na área de materiais nos últimos anos, associada às crescentes exigências de baixo impacto ambiental, esta tecnologia tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. As células a combustível (CaCs) representam, já em médio prazo, uma alternativa tanto para motores a combustão interna (unidades móveis), como para geradores de energia de médio porte (100 kW), até plantas da ordem de megawatts de potência (unidades estacionárias)^[9,10,11].

As células a combustível são, em princípio, pilhas químicas, ou seja, dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica, possuindo a possibilidade de operação contínua por meio da alimentação constante de um combustível do meio externo (hidrogênio, metanol e etanol são os combustíveis mais utilizados)^[11]. As principais vantagens desta tecnologia são a baixa emissão de poluentes e uma alta eficiência energética. Estes aspectos podem garantir às células a combustível um lugar de destaque em um planejamento econômico/ambiental na matriz energética mundial; havendo países nos quais já ocorre a aplicação industrial^[9,11].

O estudo e desenvolvimento de sistemas de célula a combustível não se restringe às reações ou ao dispositivo eletroquímico que as realiza. Questões relacionadas ao hidrogênio como produção, armazenamento e distribuição são indispensáveis para o estabelecimento de uma matriz energética baseada no uso destes sistemas^[9].

2.1.1 Células a membrana polimérica condutora de prótons

As células a combustível que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito condutor de prótons (PEMFC) são capazes de gerar corrente elétrica contínua pela combustão eletroquímica, de um combustível e redução de um oxidante, ambos fornecidos do meio externo. Esta conversão ocorre por meio de duas reações eletroquímicas parciais em dois eletrodos, separados por um eletrólito apropriado. As reações que ocorrem dentro de uma PEMFC são catalisadas por sítios compostos por nano partículas a base de metais nobres que são depositadas sobre partículas suportes de carbono conhecidas como “*carbon black*” (negro de fumo). Sem os assim chamados eletrocatalisadores, as reações não ocorreriam ou seriam extremamente lentas, inviabilizando qualquer aplicação prática dessa tecnologia^[10,11,12].

Escolhendo-se, por exemplo, hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante, a reação que gera energia elétrica e grande quantidade de calor resulta na formação de água e a geração de calor. As reações parciais e a reação global para hidrogênio e oxigênio são indicadas nas equações químicas 1, 2 e 3^[10]:

Na Figura 2 é apresentado o esquema simplificado de uma célula a combustível ácida, do tipo PEMFC.

Figura 2 – Esquema simplificado de um sistema de célula a combustível
 Fonte: WENDT et al.^[11]

A estrutura de uma célula a combustível do tipo PEMFC é composta por um conjunto denominado MEA, do inglês *Membrane Electrode Assembly*. Esse conjunto é composto por uma membrana polimérica com eletrodos de difusão gasosa e por camadas difusoras, também chamadas GDL Gas Diffusion Layer em suas duas faces. Em uma célula a combustível ocorre a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo, reações 1 e 2. Na oxidação ocorre a liberação de prótons e elétrons (no caso do hidrogênio); a membrana polimérica tem a função de conduzir os prótons através de sua estrutura, da interface com o ânodo até a interface com o cátodo, e também a função de bloquear a passagem dos elétrons através de sua estrutura, ou seja, é um isolante eletrônico, evitando que o sistema entre em curto circuito. Os elétrons liberados na reação anódica são transportados do ânodo por um circuito externo ao cátodo. No cátodo os elétrons provenientes do circuito externo e os prótons que atravessaram a membrana entram em contato o gás oxidante, que é reduzido na presença do eletrocatalisador, formando novas moléculas, água neste caso^[10,11]. Na figura 3 é apresentada uma ilustração esquemática da formação de água em uma PEMFC.

Figura 3 – Reações em uma PEMFC abastecida com hidrogênio e oxigênio.
Fonte: TIMPANARO et al.^[12].

Outra função importante da membrana polimérica é o bloqueio da passagem de moléculas do combustível através de sua estrutura para o cátodo, evitando a perda de eficiência do sistema. Assim, a membrana atua como um separador entre os gases dos dois eletrodos. O desenvolvimento tecnológico atual das células PEMFC deve-se, em grande parte, ao uso da membrana Nafion. Esta membrana foi desenvolvida nos anos 60 para a produção eletrolítica de cloro pela empresa norte americana DuPont. O material da membrana consiste basicamente de um polímero perfluorado, que possui unidades de politetrafluoretileno ($n = 5$ a 13), ligadas a um éter ($m \approx 1$), que, por sua vez está ligado a um ácido sulfônico^[11]. Na Figura 4 é apresentada a estrutura química da membrana Nafion.

Figura 4 - Estrutura química da membrana Nafion.
Fonte: WENDT^[11].

Quando devidamente hidratada a membrana Nafion incha e pode conduzir prótons na forma de íons H_3O^+ através de moléculas de água. Entretanto, essa membrana limita as condições de operação das CaC a uma temperatura máxima teórica de 100 °C a pressão atmosférica. A partir dessa temperatura, com a evaporação da água, a membrana seca e deixa de ser condutora de prótons^[10,11].

Os eletrodos de difusão gasosa são compostos de duas camadas, a camada catalisadora (CC), ou do inglês *Catalytic Layer* (CL), e a camada difusora de gases ou *Gas Diffusion Layer* (GDL), que desempenham várias funções importantes nos processos realizados em uma PEMFC^[11,13].

A camada catalisadora é formada por uma estrutura complexa de poros e sítios catalíticos com vizinhança condutora de prótons, ou seja, uma mistura de eletrocatalisador e ionômeros (polímeros de baixo peso molecular) de Nafion (material do eletrólito). O eletrocatalisador tem a função de acelerar as reações de oxidação e redução de ânodo e cátodo respectivamente^[10,11,14]. O ionômero de Nafion tem a função de conduzir os prótons formados nos sítios ativos do catalisador (região com nanopartículas de metais nobres), até a membrana. Assim, esses ionômeros nesta região, fornecem uma interface com a membrana de modo a resultar em um aproveitamento máximo da reação anódica para a produção de corrente elétrica. A construção da camada catalisadora tem como função a maximização da interface trifásica gás-líquido-sólido, onde como “líquido” entende-se aqui a fase Nafion hidratada, aumentando consideravelmente a corrente útil a ser obtidas na célula PEMFC^[11,14].

A camada difusora de gases (GDL) tem a função de permitir a permeação de gases através de sua estrutura, distribuindo-os, de modo uniforme, sobre a camada catalisadora. A GDL também tem a função de conduzir os elétrons envolvidos na reação; da camada catalisadora do ânodo para a placa distribuidora de gás anódica, de onde percorrem um circuito externo chegando à placa distribuidora do cátodo, sendo então conduzidos para a camada catalisadora do cátodo, onde a reação catódica é concluída^[10,11,14,15].

Outra função importante das camadas difusoras é gerenciar o fluxo de água na célula. Tanto a membrana Nafion (eletrólito), quanto os ionômeros de Nafion dispersos na camada catalisadora, necessitam de hidratação para conduzir prótons. No entanto, se ocorrer o acúmulo de água nos canais das camadas difusoras (GDL), a passagem dos gases reagentes é prejudicada ou até bloqueada. Na camada catalisadora a chegada dos gases aos sítios reacionais também pode ficar prejudicada, cabendo à GDL permitir a passagem dos

gases umedecidos e expulsar por repulsão, hidrofobicidade, as gotículas de água que venham a se formar. A porosidade da camada difusora e seu grau de hidrofobicidade vêm sendo ajustados para propiciar condições ótimas de umidade e de distribuição dos gases reagentes no MEA^[11,15,16,17,18]. A GDL pode ser composta por papel de carbono *carbon paper* ou tecido de carbono *carbon cloth*, com ou sem a adição de materiais para ajustar sua porosidade e a hidrofobicidade. É comum a adição de carbono para reduzir a porosidade do material, fechando alguns poros. Usa-se politetrafluoretileno (PTFE) como ligante do carbono e como elemento responsável por aumentar a hidrofobicidade da GDL^[11,15,17].

Durante a operação da CaC a água presente no ânodo migra para o cátodo juntamente com os prótons na forma de H_3O^+ , esse fenômeno é chamado de arraste eletro-osmótico. No sentido contrário, devido à maior concentração de água no cátodo, ocorre uma difusão de água do cátodo para o ânodo, através da membrana, esse fenômeno é chamado de retro-difusão ou *back-diffusion*^[19,20].

Esses eletrodos, ânodo e cátodo, de modo geral têm características semelhantes entre si quanto a sua constituição. No entanto, devido ao alto custo dos eletrocatalisadores, as cargas destes aplicadas à cátodos e à ânodos são diferentes, devidos as diferentes cinéticas das reações de oxidação do hidrogênio e de redução do oxigênio, respectivamente^[14], buscando-se a melhor relação custo/desempenho/benefício para os eletrodos, que são responsáveis por boa parte do custo por quilowatt instalado de sistemas de célula a combustível do tipo PEMFC^[14].

2.2 CONFECÇÃO DE CONJUNTOS ELETRODO-MEMBRANA-ELETRODO

A confecção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA), por ter alto caráter tecnológico e aplicação industrial, vem sendo objeto de patente de empresas que atuam na pesquisa e desenvolvimento de sistemas de célula a combustível. Assim, além da consulta a publicações, grande parte das informações deste trabalho foram obtidas a partir de patentes.

A patente US 4.000.006^[21] descreve o uso de uma mistura de etileno glicol e água como veículo para aplicação da camada catalisadora na confecção de eletrodos para célula a combustível à ácido fosfórico por impressão a tela. Segundo relatado, o processo de impressão a tela é utilizado para a aplicação da camada catalisadora sobre o eletrodo e

resulta em uma aplicação fina, uniforme e mais eficiente que os métodos até então conhecidos. A patente relata que partículas da ordem de, ou maiores que, 5 micrômetros tendem a entupir a tela, o que também acontece com o uso de água como veículo para a tinta, uma vez que ocorre rápida separação entre água e demais componentes e esses entopem a tela além de causarem depósitos irregulares^[21].

A patente também menciona que a maioria dos compostos orgânicos aplicáveis como veículos para a tinta precursora da camada catalisadora é prejudicial aos eletrocatalisadores, o que torna seu uso impraticável. Outros compostos orgânicos aplicáveis como veículo que entram em combustão a temperatura ambiente, quando em contato com a platina e outros metais nobres presentes nos eletrocatalisadores. E que depois de testar vários solventes, descobriu-se que o uso conjunto de etileno glicol e água como veículo para tinta precursora da camada catalisadora, permite a formação de depósitos muito finos e uniformes com diversas propriedades adequadas. Segundo a patente apesar de pequenas quantidades de etileno glicol não serem desejadas no eletrodo por envenenar o eletrocatalisador, seu uso não é problemático, pois o mesmo pode ser completamente removido durante um tratamento a elevadas temperaturas^[21].

Também é relatado na patente que depósitos entre 50,8 e 178 μm podem ser obtidos com 50,4 μm de variação. E que essa variação mostra-se menor do que a obtida por processos de pulverização com tinta em *spray*, a qual resulta em camadas de aproximadamente 127 μm , mas com variações de 50,4 μm no depósito. E que o processo de impressão é repetido muitas vezes para que se obtenha a espessura de matriz desejada. Sendo que o número de repetições para a obtenção de uma dada espessura depende da viscosidade da tinta, da espessura da tela, da largura das aberturas da tela, da pressão aplicada ao rodo e da uniformidade da superfície do eletrodo que será impresso^[21].

Também é relatado que a tinta utilizada é formada por carvão de silício em pó, eletrocatalisador de platina suportada em carbono, politetrafluoretileno em meio a um surfactante, água e etileno glicol. Que o eletrodo desenvolvido recebeu a aplicação de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$, foi seco a 65,5 °C após a impressão para remoção de água e sinterizado a 260 °C por 13 minutos para remoção do etileno glicol por evaporação e para promover a adesão entre o carvão de silício e o ligante polimérico (PTFE). O que torna o eletrodo produzido isento de furos ou rachaduras, com espessura média de 76 μm com variações menores que 25,4 μm ^[21].

A patente US 4.091.176^[15] descreve um eletrodo poroso para células a combustível à ácido fosfórico (PAFC), relatando que durante sua operação o combustível

penetra nos poros da camada catalisadora porosa, entrando em contato com o material catalisador ali depositado, permitindo, ou ainda, facilitando as reações das células. Ao contrário dos eletrodos até então conhecidos, que contêm o inconveniente de sua porosidade reduzir a condutividade, prejudicando a eficiência da célula, o eletrodo desenvolvido permite bom acesso dos reagentes aos eletrocatalisadores em uma camada porosa com resistência elétrica bastante reduzida. Fato esse que se explica devido à malha com espessura entre 150 e 350 μm , feita de fios de níquel, presente em sua estrutura, que auxiliam a condução da corrente gerada^[15].

Material catalítico, ligante e um agente formador de poros, todos preferivelmente em pó, podem ser adicionados. Sais solúveis como sulfato de sódio, carbonato de sódio, carbonato de amônio e sais de metais alcalinos como os das famílias IIA e IIIA da tabela periódica, assim como cloreto de cálcio e sulfato de amônio são eficientes como agentes formadores de poros. A mistura pode ser prensada em um molde adequado, sendo tratada a alta temperatura, para que ocorra a transformação da mistura em um eletrodo de forma pré-definida. Sendo então removido o agente formador de poros por um tratamento apropriado, como por exemplo, um banho em água quente. Resultando em um eletrodo que apresenta porosidade variada em função de sua espessura^[15].

A patente US 4.229.490^[22] descreve um método de produção de eletrodos de difusão gasosa para células a combustível. Esse eletrodo é composto por um substrato de carbono contendo politetrafluoretileno sobre o qual é feita a aplicação de uma camada catalisadora por impressão a tela. O substrato é papel de carbono tendo entre 50 e 60 % de poros abertos, que é imerso em politetrafluoretileno e seco por 50 minutos a temperaturas entre 160 e 220 °C, estando então prontos para a deposição de uma fina camada catalisadora. O preparo da camada catalisadora é feito misturando-se em massa, 1 parte de eletrocatalisador para 4 partes de carbono (na forma de grafite), adicionando 44 mL de Triton X-100 e 20 mL de água. A mistura desses componentes é feita cuidadosamente por técnicas comumente usadas como, por exemplo, ultra-som, e após a obtenção de mistura uniforme são adicionados 12 mililitros de “Teflon 30” (solução de PTFE da DuPont) para cada 20 gramas da mistura de eletrocatalisador e grafite. Essa mistura é agitada para a obtenção de um composto homogêneo e depois aplicada sobre o substrato preparado anteriormente por impressão à tela^[22].

Foi verificado que quando o percentual de PTFE é alto a solução se torna instável, ocorrendo separação de fases entre eletrocatalisador, PTFE e solventes; o que

impede o processo de impressão. E que a adição de Triton X-100 (octyl phenoxy polyethoxy ethanol) soluciona o problema de instabilidade verificado^[22].

A deposição da camada catalisadora é feita em várias etapas de impressão, até ser obtida a carga desejada. Durante cada etapa de impressão uma espuma é formada na superfície da camada aplicada, a qual é eliminada por meio da aplicação de um fluxo de ar sobre o eletrodo impresso. Esse eletrodo é seco por exposição de aproximadamente 5 minutos ao calor emitido por lâmpadas incandescentes, quando então volta para a mesa de impressão para a aplicação da próxima camada, sendo posicionado com um giro de 90° em relação à posição de aplicação da camada anterior. Esse procedimento leva a obtenção de camadas mais uniformes. Após a obtenção da carga desejada o eletrodo é seco por uma hora a temperaturas entre 160 e 220 °C. Depois é lavado em metanol por 15 minutos e em seguida em água por 5 minutos, sendo então seco mais 10 minutos entre as temperaturas mencionadas. Após essa secagem o eletrodo é sinterizado a 400 °C por tempos entre 2 e 10 minutos e depois prensado a quente a 360 °C por até 30 segundos^[22].

A vantagem do eletrodo obtido por meio do processo descrito é o fato de ser permeável a gases e impermeável ao eletrólito em solução. As vantagens do método de impressão a tela são permitir a produção em larga escala, sendo então uma técnica passível de aplicação industrial, e permitir a obtenção de depósitos uniformes e com espessura controlada, o que não acontece com outros métodos conhecidos, como o de pulverização ou *spray*, que além de lentos, apresentam problemas que se intensificam com o aumento da área de pintura, como falta de uniformidade da camada depositada, sendo comuns entupimentos dos sistemas de pintura/aplicação^[22].

A patente US 4.469.579^[23] descreve um eletrólito polimérico sólido (EPS), um eletrodo produzido a partir do EPS, e o método de preparo do conjunto eletrodo-eletrólito-eletrodo. O EPS pode funcionar como um eletrodo se receber a aplicação de material eletrocatalítico. O EPS de um modo geral é composto de polímeros que realizam troca iônica, como o Nafion. O eletrodo é um revestimento composto por polímeros perfluorados e um material condutor finamente distribuído. Nos eletrodos é comum o uso de metais nobres como a platina, titânio, vanádio, ligas metálicas ou misturas destes finamente distribuídas, que proporcionam sítios para reações eletroquímicas. Sendo desejável que os materiais catalíticos em compósitos porosos sejam parcialmente cobertos por polímeros para assegurar a aderência das partículas^[23].

A junção entre EPS e eletrodo é feita de modo que uma membrana polimérica sólida tenha dois eletrodos ligados às suas faces, um cátodo e um ânodo. O preparo de EPS

e de eletrodos com EPS pode ser feito por vários métodos. Polímeros perfluorados podem ser dissolvidos, ainda que parcialmente, e misturados aos outros materiais (condutores e metálicos) e então aplicados como compósito. Então o meio de dispersão é removido e o compósito adere à superfície da membrana. Esse processo de remoção do meio de dispersão e a promoção da aderência do compósito a membrana pode ser melhorado por meio de aquecimento e pressão por um tempo adequado. Temperaturas entre 50 e 250 °C e pressões entre 34 e 281 kgf.cm⁻² são utilizados nesse processo^[23].

Para induzir a formação de poros no eletrodo pode ser feita a inclusão de determinados compostos no preparo da dispersão a ser aplicada sobre a membrana, os quais após aplicação podem ser removidos, causando a formação de poros no espaço que ocupavam. Quando é usado óxido de zinco, a exposição do eletrodo a um meio fortemente alcalinos garante a remoção do mesmo deixando espaços vazios, ou seja, poros na estrutura^[23].

A patente US 4.647.359^[24] descreve um eletrodo de difusão gasosa composto por um tecido de carbono com poros abertos, que recebe em uma de suas faces a aplicação de uma mistura de metais nobres (eletrocatalisador) e ligantes hidrofóbicos, os quais aderem aos poros entre os fios do tecido a uma profundidade inferior a espessura deste. Então uma segunda mistura uniforme e não catalisadora de carbono e ligante hidrofóbico é aplicada à outra face do tecido, para o fechamento dos poros restantes. O eletrodo assim produzido apresenta uma fina camada com grande quantidade de eletrocatalisador em uma face. O tecido de carbono utilizado tem 381 µm de espessura e entre 10 e 20 fios por centímetro, sendo preferíveis tecidos entre 254 e 1270 µm de espessura para acomodar as camadas aplicadas dos dois lados do eletrodo^[24].

A patente US 4.876.115^[18] descreve um conjunto formado por um eletrólito polimérico sólido na forma de membrana, faceado por dois eletrodos. Os eletrodos de difusão gasosa usados são porosos, e são formados por partículas de eletrocatalisadores tendo material condutor de prótons como ligante (material responsável pela formação da estrutura da camada catalisadora). Esse condutor de prótons envolve a superfície do carbono deixando interstícios pelos quais o fluxo de gases acontece. O uso de Nafion como eletrólito polimérico sólido condutor de prótons oferece vantagens sobre os eletrólitos líquidos, dentre elas maior densidade de potencia final, menores temperaturas de operação, maiores tempos de vida útil, ausência de corrosão no eletrólito, fácil construção, baixa pressão de vapor e permitem melhora no desempenho da cinética da reação de redução do oxigênio^[18].

O conjunto para célula a combustível composto por eletrodos e membrana é formado por eletrodos porosos contendo material catalítico e material condutor de prótons faceando o eletrólito sólido. A criação de uma interface eficiente entre eletrodos e eletrólito proporciona mecanismos que substituem o efeito de interação proporcionado pelo uso de eletrólitos líquidos, promovendo contato íntimo entre a superfície do eletrocatalisador e a estrutura porosa do eletrodo. O uso de Politetrafluoretileno como aditivo promotor de hidrofobicidade é feito para garantir o acesso dos gases reagentes aos sítios catalisadores, o qual pode ser prejudicado por excesso de água no eletrodo^[18].

O preparo de eletrocatalisadores é feito a partir do uso de carbono XC72 e *Black Pearls 2000* para o depósito de partículas de platina com tamanho entre 20 e 50 Angstroms. A patente menciona que a carga de platina presente no eletrodo é de aproximadamente $0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$, não devendo ultrapassar $0,50 \text{ mg.cm}^{-2}$ ^[18].

Na patente dois materiais são mencionados como condutores de prótons que podem estar presentes na camada catalisadora, dióxido de rutênio, que é aplicado na forma de RuCl_3 , sendo oxidado após a deposição, e ionômeros de Nafion, comercializados em solução. A patente relata ainda que ambos os materiais podem ser usados em ânodos e em cátodos, sendo relatado ainda que o uso de Nafion é vantajoso em cátodos e o do RuO_2 em ânodos. Os eletrodos podem ser preparados pela pulverização de solução de Nafion (5 % em solventes ou 10 % em água) sobre a superfície do eletrodo com catalisador. Esse processo pode ser realizado a temperatura ambiente ou a temperaturas próximas a 160°C . Sendo que após a deposição da camada de Nafion os eletrodos permanecem a temperatura ambiente por 30 minutos, depois são submetidos a vácuo a temperatura ambiente por 30 minutos e então aquecidos a 70°C por 30 minutos. Sendo ainda mencionado, que eletrodos mantidos a 140°C durante o processo de pulverização da solução de Nafion apresentaram os melhores resultados^[18].

A patente US 5.234.777^[25] descreve um conjunto membrana-eletrodos melhorado, no qual os eletrodos contém uma camada de material condutor de prótons com espessura menor que $10 \mu\text{m}$ e eletrocatalisador a base de platina disperso em quantidade pouco abaixo de $0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$. Nesse conjunto, o eletrodo com a camada catalisadora contendo material condutor de prótons é preparado separadamente da membrana. Uma determinada quantidade de eletrocatalisador contendo platina é dispersa em ionômeros que realizam transporte iônico, e a mistura resultante é conformada em um filme fino; que é então transferido para a superfície da membrana^[25].

O conjunto é completado por meio da colocação de um eletrodo de estrutura porosa sobre as camadas catalisadoras, que estão na membrana. Todo o processo de preparo e aplicação da camada catalisadora é feito com o ionômero na forma sódica (Na^+), havendo a necessidade de uma etapa de secagem a temperatura próximas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ nas quais o filme resultante é convertido novamente à forma protonada (H^+), para formar uma camada catalisadora maleável, elástica e com morfologia uniforme sobre a membrana. O desempenho de aproximadamente $1200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para MEAs com carga de platina de $0,22\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ é o grande diferencial da patente. As condições de obtenção da curva de polarização foram pressão dos reagentes de $0,6\text{ atm}$, temperatura dos umidificadores de $105\text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura da célula de $80\text{ }^\circ\text{C}$ ^[25].

A patente US 5.316.871^[26] descreve um conjunto eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) no qual os eletrodos contêm material catalítico finamente distribuído sobre a área superficial interna e externa de partículas de carbono, e material condutor de prótons (ionômeros de Nafion) entre essas partículas, os quais são parcialmente incorporados ao volume da membrana por prensagem a quente. As camadas catalisadoras dos eletrodos são preparadas a partir de metais nobres suportados em partículas de carbono (eletrocatalisadores) com hidrofobicidades diferentes. Sendo que o eletrocatalisador para o ânodo é feito com carbono mais hidrofílico que o preparado para o cátodo, mais hidrofóbico. Isso porque foi verificado que essa constituição contribui para a retenção de água próximo a membrana, evitando assim o ressecamento desta e garantindo um melhor desempenho ao MEA. A hidrofobicidade das partículas de carbono é controlada pelo pH das mesmas, partículas com pH entre 6 e 7 apresentam maior hidrofiliabilidade que as partículas com pH próximo a 8, mais hidrofóbicas. Foi verificado que partículas mais hidrofílicas apresentam tamanho de poros entre 9 e 11 nanômetros, enquanto as hidrofóbicas apresentam valores entre 6 e 8 nanômetros para esta propriedade^[26].

Na composição da pasta é utilizado entre 30 e 50 % em massa de material condutor de prótons e o restante de eletrocatalisador, sendo que este contém aproximadamente 15 % em massa de platina. Podendo ser adicionado até 30 % em massa de politetrafluoretileno (em relação à massa de eletrocatalisador) com a finalidade de promover hidrofobicidade aos eletrodos. E a pintura dos eletrodos pode ser feita sobre a membrana, ou sobre tecido de carbono ou papel de carbono com PTFE, sendo necessária uma etapa de secagem a temperaturas entre 90 e $95\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Após a qual, os eletrodos são posicionados em ambos os lados da membrana e então incorporados a essa por um processo de prensagem a quente com tempos entre 1 e 5 minutos, a temperaturas

entre 120 e 150 °C e a pressões entre 70 e 140 kgf.cm⁻². Sendo mencionado que os tempos maiores requerem pressões menores e vice-versa^[26].

A interação entre o material condutor de prótons e o eletrocatalisador, e a incorporação dos eletrodos na membrana sobre pressão, proporcionam um caminho contínuo para o fluxo de prótons, dos sítios catalíticos onde ocorrem as reações, até a membrana. MEAs produzidos desta forma necessitam de cargas de metais catalíticos da ordem de 0,07 mg_{Pt}.cm⁻² de área superficial do eletrodo. Sendo ainda possível que a carga de platina em um dos eletrodos seja menor do que no outro, desde que a soma fique próximo a 0,13 mg_{Pt}.cm⁻². Solução de Nafion com 5 % de ionômero em massa, carbono Vulcan XC-72R, membrana Nafion 117 e papel ou tecido de carbono são utilizados no preparo dos MEAs. Tratamentos adicionais são necessários para remover resíduos de materiais orgânicos e para substituir algum cátion do material condutor de íons por prótons (H⁺). Um tratamento utilizado é a imersão do MEA em solução de peróxido de hidrogênio 5 % por 30 minutos, seguida de banho de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ por 30 minutos e finalmente muito tempo em “água condutiva”, o que não é claramente descrito. Uma etapa de aquecimento adicional é utilizada para remover resíduos de líquidos e vapores do MEA^[26].

A patente US 5.399.184^[27] descreve todo o processo de produção de MEAs, desde o preparo das membranas condutoras de prótons até os MEAs estarem prontos para uso. Nela é mencionado que a massa de platina aplicada pode variar entre 0,04 e 4,0 mg.cm⁻², que a temperatura de prensagem deve ser pelo menos 10 °C abaixo da temperatura de amolecimento do polímero, que a pressão não deve ser menor que 120 kg.cm⁻², (sendo preferíveis pressões acima de 140 kg.cm⁻²) e que o tempo de prensagem pode variar de 0,5 até 60 minutos. A patente menciona ainda que após a prensagem os eletrodos são imersos em ácido sulfúrico 5 % por 16 horas, com o objetivo de modificar os copolímeros para a forma protonada^[27].

A patente US 5.474.857^[28] descreve um MEA para célula a combustível no qual a região catalisadora é mais eficiente em função da melhor dispersão dos metais nobres, das partículas de carbono e do polímero condutor de prótons. A dispersão, dita coloidal, é preparada com o uso de solventes orgânicos polares que possuem entre 1 e 8 átomos de carbono e então a hidroxila na extremidade da cadeia^[28].

A patente US 5.521.020^[29] descreve um método de preparo de MEAs, no qual a camada catalisadora formada por eletrocatalisadores e material do eletrólito solubilizado, é aplicada sobre a camada difusora de gases (GDL). Nesse processo a GDL é fixada a uma

placa aquecedora que mantém sua temperatura entre 80 e 100 °C. Após esse processo de pintura os eletrodos são secos a 100 °C por 10 minutos. A camada difusora de gases é preparada por meio do revestimento de papel ou tecido de carbono por uma mistura de polímero hidrofóbico, preferivelmente politetrafluoretileno e carbono com alta área superficial, sendo submetidos a uma etapa de sinterização a temperaturas entre 300 e 350 °C por 30 minutos para a obtenção do eletrodo que é substrato para a impressão da camada catalisadora. Na etapa de prensagem do MEA são preferíveis membranas de menor espessura e com densidades relativamente menores, como as membranas Nafion 105 e 117, que têm maior concentração de prótons, sendo melhores condutoras de prótons em função da baixa resistência interna ao fluxo dos mesmos^[29].

A patente US 5.861.222^[30] descreve um MEA para célula a combustível no qual os eletrodos possuem porosidade total entre 40 e 75 %, apresentando desempenho superior aos MEAs até então conhecidos. É relatado que o uso de aditivos formadores de poros contribui para o aumento de desempenho dos MEAs, o diâmetro médio das partículas influencia o diâmetro dos poros formados. E que uma distribuição bimodal de tamanho de poros permite melhora nos fenômenos de transporte no eletrodo. Isso porque poros maiores permitem que os gases reagentes cheguem rapidamente nos extremos dos eletrodos e que a água formada nas reações seja removida. E poros menores proporcionam a condução de íons entre os sítios catalisadores e o polímero condutor de íons^[30].

Com a adição de formadores de poros parte dos ionômeros que se ligariam as partículas de eletrocatalisador são ligadas aos formadores de poros, o que causa redução das condutividades elétricas e iônicas com o aumento do teor de formadores de poros. Quando a porosidade do eletrodo fica acima de 75 % a condutividade do eletrodo é sensivelmente reduzida^[30].

A patente menciona que são usados formadores de poros com diâmetro de partículas entre 0,1 e 10 µm. E que os materiais mais usados são carbonatos e bicarbonatos de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, ou seja, substâncias que se decompõem entre 50 e 170 °C, por exemplo, carbonato e bicarbonato de amônio. O uso de formadores de poros que não decompõem até 170 °C também é possível, substâncias como oxalato de amônio que não apresentam decomposição térmica abaixo de 180 °C podem ser utilizadas, no entanto, para evitar danos a membrana aquecimentos até 210 °C com duração de no máximo 10 minutos são realizados para a retirada dos aditivos^[30].

Uma solução de ácido, ionômero condutor de prótons e um solvente adequado é então preparada para produzir um revestimento disperso. Ionômero é misturado com

isopropanol na proporção de 9 : 1, eletrocatalisador e formador de poros. É feita a adição de glicerol para ajustar a viscosidade da mistura. E por ultimo é feita a adição de tetrabutilamônio, para aumenta a termoplasticidade e a estabilidade a altas temperaturas e de hidróxido de tetrabutilamônio promover dispersão^[30].

O processo de pintura dos eletrodos é a pulverização do composto mencionado sobre a membrana Nafion 117 a temperaturas entre 130 e 170 °C. Na sequência, é feito um tratamento com ácido sulfúrico para modificar a membrana e os ionômeros da camada catalisadora da forma sódica (Na^+) para a protonada (H^+). Durante esse tratamento os formadores de poros também são removidos e após o tratamento químico, uma etapa de secagem a 210 °C é realizada^[30].

A patente US 5.869.416^[31] descreve um MEA de alto desempenho no qual a camada catalisadora é dispersa em solventes orgânicos que não apresentam ligações ou interações fortes com os ionômeros condutores de prótons e que volatilizam sob aquecimento. Na tinta catalisadora são utilizados ionômeros condutores de prótons e eletrocatalisadores com carga de platina entre 10 e 30 % em massa, em relação à massa de carbono, além dos solventes. Embora o grau de interação dos solventes com os componentes da camada catalisadora não seja facilmente mensurável, acredita-se que o alto desempenho do MEA é consequência da total eliminação dos solventes utilizados e da formação de uma estrutura porosa, semelhante a uma espuma, que ocorre durante o processo de evaporação do solvente na etapa de secagem. Acredita-se também que a estrutura porosa formada beneficia os processos de transporte de água através da camada catalisadora^[31].

Dentre os possíveis solventes o carbonato de etileno é mencionado como preferível e o uso de tetrabutyl amônio também é mencionado, podendo corresponder a até 90 % da massa da mistura. A patente menciona que quando a tinta catalisadora é aplicada diretamente sobre a membrana não causa inchamento excessivo porque os compostos orgânicos não apresentam interações com a membrana. E que na formulação da tinta podem ser utilizados os ionômeros na forma sódica (Na^+) ou protonada (H^+), sem ocorrer significativa degradação da tinta catalisadora na secagem após aplicação^[31].

A camada obtida apresenta estabilidade por longo prazo. Sendo preferível que o solvente utilizado tenha ponto de ebulição acima de 100 °C, porque água e outros solventes presentes na solução do ionômero são removidos antes do solvente selecionado. Também é mencionado que o ligante polimérico utilizado deve ter condutividade iônica da ordem de $1.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ nas condições de operação de uma célula a combustível^[31].

A patente menciona que politetrafluoretileno (PTFE) ou Nafion podem ser usados como ligante, sendo adicionados 5 % em massa. Quanto ao preparo do MEA, a patente menciona que pode ser feita aplicando-se a tinta precursora da camada catalisadora diretamente sobre a membrana, ou sobre um material revestido com PTFE, sendo então esse material laminado à membrana. E que pode ser feita a aplicação sobre fibra de vidro revestida com PTFE, seguindo-se a secagem e uma etapa de prensagem a 7 kgf.cm^{-2} a $195 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos, seguido de um resfriamento a temperatura ambiente^[31].

Outra forma de preparo de MEA possível é a aplicação da tinta sobre papel de carbono, seguida de uma etapa de secagem e por último a formação do MEA com uma etapa de laminação para promover bom contato entre as faces. Sendo importante que a tinta seja seca a temperaturas em que o solvente seja volátil, mas abaixo de seu ponto de ebulição. Processo segundo o qual 99,9 % dos solventes são removidos. Resultando em uma camada com espessura entre 1 e $10 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, porosidade entre 30 e 90 % e tamanho de poros entre 0,01 e $0,1 \text{ }\mu\text{m}$. Resultando em uma carga de platina no anodo de $0,14 \text{ mg.cm}^{-2}$ com espessura de $10 \text{ }\mu\text{m}$ e no cátodo de $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$ com espessura de $17 \text{ }\mu\text{m}$ no catodo^[31].

A patente US 5.871.860^[32] descreve um processo de manufatura de camada catalisadora para eletrodos, no que se refere à formulação e a estrutura, para que os requisitos de fluxo de gases e transporte de água sejam atingidos segundo o que possa ser previamente desejado. Segundo a patente o uso de impressão a tela permite controlar a aplicação de uma ou mais camadas que podem ser adaptadas para determinar fluxo de gases segundo perfis e gradientes desejados. Além disso, padrões de impressão podem ser variados ao longo do eletrodo, quando neste é feita a sobreposição de múltiplas camadas, o que permite a constituição de estruturas que apresentem variações na concentração de gases, fluxo de água e variação de temperatura^[32].

A patente menciona que as vantagens do eletrodo proposto são o aumento de desempenho obtido e um aproveitamento máximo dos eletrocatalisadores e demais componentes, contribuindo para a redução de custo na obtenção de eletrodos de difusão de gases para aplicação em células a combustível. O eletrodo é composto por 6,6 % de PTFE, cargas variadas de platina depositadas sobre sua superfície, para proporcionar melhor aproveitamento do eletrocatalisador ao longo dos canais de distribuição de gases. Sendo que a região mais externa do eletrodo, a qual corresponde a um terço de sua área total, recebeu o carregamento de platina de $4,0 \text{ mg}_{\text{Pt.cm}^{-2}}$. Uma segunda região, intermediária

recebeu uma carga de $2,0 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ e o centro do eletrodo recebeu uma carga de $1,0 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$. Resultando em uma massa média depositada de $2,33 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$.

Uma pasta com características reológicas adequadas para o preparo de eletrodos é produzida por meio da mistura de seus componentes com um solvente, a qual pode ser aplicação em membrana ou em camada difusora de gases por impressão a tela. Tal eletrodo é seco por 30 segundos a 400°C . Outra opção é reduzir a carga de platina, chegando a um valor médio de $0,12 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ entre as três regiões, tal eletrodo é seco e sinterizado por 15 minutos a 350°C em atmosfera de nitrogênio^[32].

A patente US 6.017.650^[33] descreve um eletrodo com hidrofobicidade ajustada no cátodo e no ânodo para obtenção do máximo desempenho do sistema. Sendo relatado que a redução do grau de hidrofobicidade entre a entrada e a saída do cátodo melhora o seu desempenho, não apresentando vantagem no ânodo. A construção dos eletrodos é feita com a aplicação de uma primeira camada contendo uma mistura de ligante polimérico e carbono com baixa área superficial. Essa camada após seca e sinterizada a 350°C por 30 minutos confere características hidrofóbicas e preenche a superfície do tecido uniformizando sua rugosidade^[33].

Uma camada catalisadora misturada com um segundo agente hidrofóbico é aplicada sobre a primeira camada. A patente menciona a carga de platina e carbono no catalisador é modificada para expor a maior superfície da platina possível, e que camadas catalisadoras muito espessas causam a possibilidade dos sítios catalisadores mais distantes terem contato descontínuo com a membrana^[33].

A composição final da primeira camada pode variar entre 15 e 25 % em massa de ligante hidrofóbico e entre 75 e 85 % de eletrocatalisador. A segunda camada é composta pelo depósito de eletrocatalisador com massa de platina entre 30 e 40 % em relação ao carbono. O uso de 2-propanol e de propileno glicol é mencionado como veículo, assim como o uso de eletrocatalisadores platina-rutênio ou platina-cobalto-cromo suportado em carbono em substituição ao platina-carbono. Kynar 301F e Triton X-100 são utilizados juntamente como aditivos na formulação da tinta catalisadora^[33].

A patente US 6.280.872^[34] da “Toyota” descreve um MEA formado por dois eletrodos que são prensados a membrana polimérica de um cada lado, recebendo separadores de contato em seus outros lados. Cada eletrodo é composto por uma camada difusora de gases e uma camada catalisadora que é depositada sobre a membrana. A camada difusora de gases é composta por duas camadas contendo polímeros hidrofóbicos

como o politetrafluoretileno (PTFE) e partículas de carbono que são depositadas sobre a camada catalisadora^[34].

A primeira camada tem menos polímero hidrofóbico e é mais refinada por ter partículas de carbono menores que as partículas usadas na camada mais externa, que por serem maiores, permitem que na presença do polímero hidrofóbico a água seja suave e rapidamente eliminada. Um MEA constituído segundo o processo e estrutura apresentados não necessita de uma base composta de carbono, como papel ou tecido, o que contribui para a redução do custo final do eletrodo^[34].

A patente US 6.391487^[35] descreve um MEA que utiliza resinas perfluorosulfônicas como eletrólito em PEMFC com aumento da interface trifásica. Nela é relatado que quando o ionômero utilizado na camada catalisadora apresenta alta condução de prótons sua capacidade de solubilizar reagentes como o oxigênio diminui, e que quando o ionômero apresenta baixa condução de prótons a capacidade de solubilizar oxigênio aumenta. Em função dessa característica a condução de prótons do eletrólito contido na camada catalisadora e a capacidade de fornecimento dos reagentes podem ser melhoradas separadamente, resultando em uma melhor condução de prótons e capacidade de suprimento dos reagentes. Sendo assim a camada catalisadora é formada com um eletrólito “A” para garantir grande condutividade protônica e então revestida com pequena quantidade de eletrólito “B”, o qual tem grande capacidade de solubilizar os reagentes nos poros do eletrólito “A”, o efeito combinado do uso dos dois eletrólitos é a obtenção de uma tripla fase reacional mais eficiente^[35].

A patente US 6.074.692^[36] da “*General Motors Corporation*” descreve o preparo de MEAs, no qual a membrana deve ser previamente molhada com o solvente da tinta precursora da camada catalisadora antes de ser submetida ao processo de aplicação desta camada, o que causa um inchaço em sua estrutura em todas as direções, nas direções “x” e “y” do seu plano e na direção “z” normal ao seu plano, ou seja, a direção da espessura da membrana^[36].

Quando agentes fluorados com ácido sulfônico são escolhidos como condutores de cátions, é preferido o uso de glicóis e água para minimizar o inchaço da membrana. A membrana dilatada é fixada em um suporte que a mantém nas dimensões expandidas durante um processo de secagem. Após a secagem, a membrana ainda tensionada recebe a aplicação da camada catalisadora, passa por outro processo de secagem e então é submetida a um processo de prensagem a quente. O MEA assim

preparado é cortado em pedaços, hidratado em banho de água quente e então montado em célula^[36].

A composição precursora da camada catalisadora é formada por uma mistura de etileno glicol, Nafion em solução de alcoóis alifáticos e água, contendo eletrocatalisador com 40 % em massa de platina suportada em carbono Vulcan XC-72. Etileno glicol representa 52 % em massa na tinta precursora da camada catalisadora. Resultando, ao final do processo, em um eletrodo que apresenta razão 3:1 entre as quantidades de eletrocatalisador e Ionômero de Nafion^[36].

Membrana Nafion 112 (que possui espessura de cerca de 60 μm) que é imersa por 4 minutos em etileno glicol e então tensionada. O excesso de etileno glicol é removido da superfície da membrana com um rodo. Então a tinta catalisadora é aplicada em ambos os lados da membrana para obter uma espessura de 125 μm quando úmida. O eletrodo é seco a 80 °C por 30 minutos para remoção do etileno glicol, e então seco a 130 °C por 10 minutos para cura do Nafion. O MEA apresenta uma redução de 33 % em sua espessura após secagem, ficando com aproximadamente 40 μm , mas mantendo a permeabilidade a gases abaixo de 0,1 sccm (centímetro cúbico padrão por minuto) com pressão de 1,0 atm na célula^[36].

Nas diversas patentes supracitadas são apresentados diferentes desempenhos, no entanto, vários detalhes de construção dos eletrodos, dos processos e materiais utilizados, das condições de operação e de características individuais das células de teste, como por exemplo, a área geometria das mesmas e as características dos canais de fluxo de reagentes não são mencionados, o que impede comparações entre esses diversos desempenhos.

Trabalhos^[14,37] comparando processos de deposição da camada catalisadora por pulverização, *spray*, da mistura precursora e por meio da aplicação desta por impressão a tela, utilizando a carga de 0,6 $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ no cátodo e 0,4 $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ no ânodo em ambos os casos, verificaram que o desempenho na faixa de potencial de operação de célula é cerca de 22 % maior para MEAs de 25 cm^{-2} preparados por impressão a tela^[14,37]. É importante mencionar que, no caso da impressão da camada catalisadora sobre membrana polimérica por impressão a tela, a membrana foi fixada em moldura e submetida a uma etapa de tratamento térmico a 120 °C por 30 minutos antes do início do processo de impressão, após a impressão da primeira face da membrana e após a impressão da segunda face, o que, segundo a patente US 6.074.692^[36], melhora o desempenho do MEA preparado com tal tratamento da membrana. Além desse tratamento, etapas de secagem intermediárias e

períodos de ambientação mediante o aquecimento que é promovido por lâmpadas incandescentes fazem parte do processo utilizado, por serem necessárias várias etapas de impressão para o depósito da carga de eletrocatalisador desejada em cada face da membrana. Ainda quanto ao tratamento térmico da membrana foi verificado que o mesmo é problemático quando busca-se o aumento de escala, ocorrendo o rompimento de membranas com maiores dimensões quando estas foram fixadas em molduras e tratadas como mencionado^[14].

Outro trabalho^[13] relata que MEAs com 25 cm² de área geométrica, produzidos a partir da aplicação da camada catalisadora sobre a camada difusora de gases (tecidos de carbono) por spray, com proporção mássica entre eletrocatalisador e ionômero de Nafion de 65 : 35, preparados com cargas de 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² no cátodo e 0,4 mg_{Pt}.cm⁻² no ânodo, e unidos à membrana Nafion 105 por prensagem a 127 °C e 246 kgf.cm⁻², operando com hidrogênio umidificado no ânodo a 80 °C, oxigênio seco no cátodo e temperatura da célula a 65 °C permitiram a obtenção de desempenhos de até 830 mA.cm⁻² a 0,6 V em MEA. Um tratamento térmico a 135 °C por 30 minutos após a etapa de prensagem é mencionado como vantajoso ao desempenho de MEAs^[13].

2.2.1 Impressão a tela

Impressão a tela, do inglês *Sieve Printing*, mais conhecido no Brasil como serigrafia, é um processo de impressão que consiste em forçar uma tinta a atravessar um tecido mediante a aplicação de força por um raspador ou racle. As variáveis de impressão como pressão, velocidade e ângulo do raspador, dentre outras e as características da matriz de impressão interferem nas características do depósito aplicado ao substrato. A matriz de impressão é formada por áreas de grafismo, que são as áreas onde a tinta atravessa a tela, e áreas de contra-grafismo, que são as áreas nas quais a tinta não deve atravessar a tela. Essas áreas são formadas na matriz de impressão por meio da aplicação de uma resina sobre a tela, a qual é submetida a um processo de fotopolimerização das áreas de contra-grafismo por exposição à luz, geralmente ultra-violeta (U.V.), enquanto as áreas de grafismo são protegidas por um filme ou máscara, que bloqueia a passagem de luz, impedindo a fotopolimerização da resina nessas regiões. Após essa etapa, a matriz de impressão é submetida a um processo de lavagem para remoção da resina não polimerizada e revelação das áreas de grafismo. Na Figura 5 é apresentado um esquema simplificado do

processo de impressão a tela, no qual pode ser visto que mediante a força e o deslocamento que a *racle* exerce, a tinta é deslocada sobre a tela, atravessando suas regiões de grafismo^[38].

Figura 5 – Componentes e etapas do processo de impressão a tela. Adaptado de HARKE IMAGING^[38].

2.2.2 Tintas

Tintas são fluidos compostos por veículo (resinas e solventes), pelas partículas que devem ser depositadas na superfície pintada e por aditivos. A resina é a parte não volátil do veículo, sua função principal é aglomerar as partículas, envolvendo-as total ou parcialmente e fixando-as ao substrato ao qual a tinta é aplicada. Embora compostos naturais possam ser utilizados, atualmente é comum o uso de resinas obtidas por sínteses químicas^[39].

Os solventes são líquidos utilizados para dissolver resinas e manter todos os componentes da mistura homogeneamente dispersos. A mistura adequada de solventes permitirá que o processo de aplicação da tinta e a camada aplicada apresentem as

características desejadas. Taxa de evaporação, ponto de fulgor, estabilidade química, toxicidade, biodegradabilidade, tensão superficial e pressão de vapor estão entre as características relevantes na escolha de um solvente. Das propriedades de um solvente associáveis a sua volatilidade, a pressão de vapor é mais recomendada, embora seja comum o uso do ponto de ebulição na escolha de um solvente. Quanto menor a pressão de vapor menos volátil é o solvente a uma dada temperatura^[40]. Na Tabela 2 é apresentada a pressão de vapor de alguns solventes.

Tabela 2 – Pressão de vapor de alguns solventes.

Solventes	Pressão de vapor (mmHg a 20 °C)
etileno glicol	0,08
propileno glicol	0,08
2-propanol	33,00
etanol	44,60
1-heptanol	0,50

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics^[41].

O comportamento de resinas em meio a solventes é determinado por parâmetros de solubilidade. Quando se conhecem os parâmetros de solubilidade das resinas e dos solventes a serem utilizados, pode ser feita uma determinação teórica para verificar se ocorre solvência parcial, total ou insolubilidade de uma determinada resina em um solvente. Outra opção para caracterizar a solubilidade de uma resina frente a solventes é realizar experimentos, nos quais a resina é exposta a uma série de solventes, observando-se em quais solventes a resina incha ou solubiliza^[40,42].

Aditivos são compostos que podem modificar, tanto as características relacionadas ao processo de aplicação, como as relacionadas ao depósito final da tinta. Dentre outras coisas, os aditivos evitam a formação de espuma, modificam o tempo de secagem, a dispersão, as propriedades reológicas e a tensão superficial de tintas^[43].

As partículas são os materiais sólidos a serem depositados para desempenharem o objetivo final da tinta. Para tanto as partículas devem ser insolúveis no meio e estar finamente distribuídas. Tintas para uso comum devem ter partículas coloridas denominadas pigmentos, que tem a finalidade de conferir cor e embelezar a superfície pintada. No entanto, existem depósitos de partículas feitos com outras finalidades, como

por exemplo, as tintas para proteção anti-corrosiva, que tem em sua composição partículas oxidadas ou que se oxidam impedindo o avanço da permeação do agente oxidante no material ao qual estão aplicadas^[44].

Na formulação de uma tinta, inicialmente, são consideradas as quantidades de solventes, resinas e pigmentos (partículas). Aditivos costumam ser utilizados em teores muito baixos e apenas quando são necessários. Sendo assim, a composição de uma tinta pode ser determinada em função de seus teores de solventes, de resinas e de pigmentos, existindo interdependências entre esses. Tanto a relação entre o teor de partículas e o de resinas, como a relação entre teor de resinas e o de solventes são determinadas em função das características finais da camada aplicada e do processo de aplicação utilizado.

O teor de pigmentos (partículas) em massa de uma tinta determina o percentual em massa de pigmentos em relação à massa total da tinta. O teor de sólidos em massa determina o percentual (em massa) dos elementos sólidos não voláteis (resina, pigmentos e aditivos, todos juntos) presentes na tinta. O teor de resina é a diferença entre a massa total após aplicação e secagem e a massa de pigmentos (caso não haja aditivos não voláteis); e o teor de solventes é a diferença entre a massa de uma quantidade de tinta antes da aplicação e após a secagem^[45,46].

A concentração volumétrica de partículas (CVP) é a fração volumétrica (percentual) das partículas em relação ao volume total de sólidos do filme de tinta seco. Ou seja, em uma tinta sem aditivos, a CVP é uma relação direta entre a concentração em volume de partículas e resinas^[45]. Na Figura 6 é apresentado um diagrama que relaciona a mudança de características de um filme de tinta seco em função do aumento da concentração volumétrica de partículas.

Figura 6 – Características de uma película de tinta após aplicação e secagem em função da concentração volumétrica de partículas.

Adaptado de: KAIRALLA e MACHADO^[45].

É importante notar que a partir de uma determinada concentração as partículas passam a não ser totalmente revestidas pela resina havendo permeabilidade, ou seja, os gases em contato com a camada de tinta passam a ter acesso às partículas por essas não estarem totalmente envolvidas pela resina^[40,45].

Outra relação importante é a concentração volumétrica crítica de partículas (CVCP), que é a concentração máxima de partículas em meio ao veículo (resinas + solventes) na qual o veículo consegue preencher todos os vazios em volta das partículas. Abaixo dessa concentração ocorre uma mudança no comportamento da mistura, passando a haver excesso de veículo, o que gera na tinta características que permitem sua aplicação. Dentre elas pode-se citar fluidez, viscosidade, tixotropia e *tack*^[45,47].

Após a determinação da formulação inicial de uma tinta, seu preparo deve seguir alguns critérios. Quanto melhor a dispersão das partículas empregadas menor será a quantidade necessária para um mesmo resultado, assim sendo, com o intuito de promover a dispersão de partículas e sua umectação e separação, deve ser feita a mistura e dispersão

dos componentes até atingir a máxima homogeneização possível, o que resulta na estabilização do veículo^[48]. Esse processo se caracteriza pela aplicação de forças de cisalhamento aos agregados de partículas e deve ser realizado a altas rotações. Evitando-se, porém, que ocorra aquecimento da mistura, pois a energia cinética transferida do agitador para o fluido acaba por ser dissipada como calor, elevando a temperatura da mistura. E acima de uma determinada temperatura a viscosidade da mistura diminui drasticamente, fazendo com que o fluxo passe de laminar para turbulento, o que leva a ineficiência do processo de dispersão^[48].

Quando a dispersão atinge a condição adequada ou satisfatória podem ser realizadas as etapas de processamento que envolvem aquecimento. Após estas, a última etapa da preparação de uma tinta é a chamada completagem. Nessa etapa começam as caracterizações da tinta, pois devem ser feitas as determinações dos teores de sólidos, de partículas e de solventes, para que sejam realizadas as adições de resina, solvente ou veículo para corrigir algum desvio que possa ocorrer em relação à formulação inicial, a fim de que a tinta apresente as condições desejadas para sua aplicação^[46]. Além dos teores dos componentes da fórmula inicial, a caracterização da tinta pode ser aprimorada pela determinação de outras propriedades, como massa específica, viscosidade, tixotropia, *tack* e tensão superficial^[45].

Define-se tixotropia como a diminuição da viscosidade de um fluido quando esse é submetido a uma taxa de cisalhamento constante. Quando o fluido é deixado em repouso sua viscosidade tende a aumentar novamente. Isso ocorre porque quando o fluido está em repouso ocorre a formação de ligações fracas que são rompidas pela tensão de cisalhamento aplicada, mas que se recompõe quando a condição de repouso é restabelecida. A importância da tixotropia em tintas é que deseja-se que a tinta só escorra enquanto está sendo aplicada ao substrato a altas taxas de cisalhamento e imediatamente após a aplicação para proporcionar o nivelamento, devendo ocorrer a recuperação da estrutura imediatamente após o trabalho de transferência ser terminado^[45].

Define-se *tack* como a resistência que as camadas de um fluido úmido oferecem à separação, quando em contato com outra superfície. Conhecido como “adesividade” ou “pegajosidade”, o *tack* é um poder de coesão interna que a tinta oferece em separar-se em duas camadas durante a aplicação. Quando uma impressão é feita por meio da deposição de múltiplas camadas, o taque das tintas deve decrescer a cada camada aplicada, ou seja, o *tack* da segunda tinta (camada) deve ser menor que o da primeira, o da

terceira menor que o da segunda e assim por diante. Caso contrário, o *tack* de uma camada de tinta poderá provocar o arrancamento da camada que foi aplicada anteriormente^[47].

A tensão superficial é a resultante entre o equilíbrio de forças nas superfícies entre duas fases distintas, podendo envolver sólido e líquido, líquido e gás, ou líquidos imiscíveis. A tensão superficial da uma tinta tem que ser inferior a do substrato de impressão para que haja umectação deste, caso contrário ocorrerão falhas na camada aplicada ou até mesmo a impossibilidade de aplicação da tinta^[43]. Nos líquidos e nos sólidos existe diferença entre as forças que atuam em seu interior e as que atuam em sua superfície. Nos líquidos a tensão superficial decresce com o aumento da temperatura, e essa relação é linear para muitos deles. Quando líquidos com diferentes tensões superficiais são misturados, a tensão superficial resultante ou que prevalece geralmente é a menor, porque a superfície fica enriquecida com maior quantidade do líquido que tem a menor tensão superficial. Nos líquidos a tensão superficial é determinada de forma direta, existindo tensiômetros apropriados para os diversos sistemas líquidos possíveis. No caso dos sólidos (substratos de impressão) a medida de tensão superficial é indireta, devendo-se fazer o preparo de soluções com diversas concentrações do sólido diluído e extrapolar o valor para 100 % de sólidos, ou ainda submeter o material sólidos a soluções com diversas tensões superficiais verificando até qual tensão o líquido é capaz de molhar o sólido. Uma vez que sabe-se que a tensão do líquido tem que ser menor que a do sólido para molhá-lo, a tensão superficial onde não ocorre mais o molhamento é a tensão superficial do sólido^[45]. Em geral a tensão superficial de polímeros é maior que a de solventes, então em um sistema polímero/solvente a tensão superficial do solvente tende a prevalecer, por esse se concentrar mais na superfície da mistura. A correta tensão superficial de tintas evita problemas de umectação e adesão^[45].

A variação de tensão superficial do filme de tinta úmido é responsável pela maioria dos defeitos superficiais de uma camada de tinta após aplicação. A tensão superficial de uma tinta aumenta em função da taxa de evaporação do solvente, e a taxa de evaporação de solventes pode ser diferente em diferentes regiões da área impressa. Nas bordas de uma área impressa, por exemplo, a taxa de evaporação é maior que nas regiões centrais. Com isso, se a tensão superficial da tinta for próxima a do substrato, a tinta se movimenta do centro (região de menor tensão superficial) para as bordas (regiões de maior tensão superficial) causando irregularidades e descontinuidades na camada aplicada. A principal força que se opõe a esse movimento é a força viscosa, que aumenta com a viscosidade da própria tinta impedindo o fluxo superficial, mas que pode acabar por

prejudicar o nivelamento do filme de tinta logo após a aplicação, gerando outras irregularidades na camada aplicada. Assim, no desenvolvimento de uma tinta é necessário encontrar um equilíbrio entre as forças viscosas e a tensão superficial considerando o método de aplicação e a camada final aplicada^[45].

Para aplicações em células a combustível, a tinta precursora da camada catalisadora para confecção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo aplicáveis em PEMFC deve apresentar composição específica, tendo os eletrocatalisadores como “partículas” a depositar e pelo menos um material condutor de prótons dentre as possíveis “resinas” utilizadas, cabendo ao estudo e aplicação de solventes e aditivos adequados o aprimoramento do processo de deposição e à formação da microestrutura do depósito desejado.

2.3 CURVA DE POLARIZAÇÃO

Com a alimentação contínua dos gases reagentes em uma PEMFC surge uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, a força eletromotriz, que causa o deslocamento eletrônico, possibilitando a continuação das reações da célula^[49]. Em um eletrodo totalmente polarizado não ocorre passagem de corrente elétrica e em um eletrodo não polarizado ocorre escoamento de cargas. Nas células PEMFC com o escoamento de cargas ocorrem perdas de potencial. Esse fato é associado a três fenômenos principais, denominados perdas por sobrepotencial ou polarização^[50,51].

Cada sobrepotencial tem um consumo de energia associado a sua existência, sendo que a polarização total é determinada pela soma das polarizações individuais que ocorrem quando há passagem de corrente na interface entre eletrodo e eletrólito. Essas polarizações são denominadas de polarização por ativação, por queda ôhmica e por difusão.

A polarização por ativação se refere à resistência à transferência de cargas que ocorre na interface do eletrodo (região da dupla camada elétrica), na qual, a baixas densidades de corrente elétrica a transferência de cargas nesta superfície se torna a etapa determinante da velocidade das reações, uma vez que a concentração dos reagentes é alta, nessa situação a queda de potencial ocorre exponencialmente, determinada pela equação de Butler-Volmer^[49].

A polarização por queda ôhmica se refere à resistência ôhmica dos componentes da célula galvânica. Em densidades de corrente intermediárias se a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena, ou se a condutividade do eletrólito for baixa, ou ainda a corrente for muito elevada, poderá haver dificuldades na manutenção da eletroneutralidade da solução e conseqüentemente um retardamento do processo eletroquímico global. Nessas situações o potencial diminui de modo linear com o aumento da corrente, esse efeito é governado pelas leis de condutância eletrolítica (lei de Ohm), sendo assim é chamado de polarização por queda-ôhmica^[49,52].

A polarização por difusão se refere à resistência ao transporte de massa das espécies envolvidas na reação até a interface do eletrodo. Em altas densidades de corrente, se a concentração do reagente for pequena, ou a corrente iônica elevada, ocorrerá um esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo, e por conseqüência a velocidade do processo passará a ser limitada pela velocidade de chegada das espécies reagentes aos sítios reacionais. Nessa situação o potencial do eletrodo se desvia ainda mais do seu valor de equilíbrio^[14].

Submetendo-se uma célula a diversos valores de correntes é possível verificar a tensão ou diferença de potencial para cada valor de corrente e plotar um diagrama potencial versus corrente, onde é possível observar os efeitos de polarização e discernir qual o tipo de polarização predominante que ocorre em cada faixa de corrente. Na Figura 7 é apresentada a dependência do potencial com a densidade de corrente típica de uma célula a combustível PEMFC. Esta curva característica é chamada de curva de polarização da célula.

Figura 7 - Gráfico representativo de uma curva de polarização típica.
 Fonte: BALDO, et al. ^[51].

Por meio deste tipo de curva é possível identificar o potencial de circuito aberto do sistema e os sobrepotenciais de ativação, de queda ôhmica e de transporte de massa, além da corrente máxima obtida e dados de densidade de potência. Geralmente, valores entre 0,600 e 0,700 W/cm² são esperados para a densidade de potência de células unitárias PEMCF a 0,6 V^[49,50,52].

3 OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver um processo eficiente, de alta reprodutibilidade, rápido e de baixo custo para a produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs), para uso em células a combustível PEMFC, utilizando o método de impressão a tela para aplicação da camada catalisadora das reações.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para desenvolver um processo eficiente, de alta reprodutibilidade, rápido e de baixo custo para produção de MEAs, contribuindo para a redução do custo por quilowatt de sistemas de célula a combustível PEMFC. Espera-se realizar alguns objetivos específicos:

- Desenvolver e caracterizar uma tinta precursora da camada catalisadora adaptada ao processo de impressão, de modo que a camada catalisadora seja aplicada sem falhas, com a carga de platina adequada à cátodos e ânodos;
- Estudar e desenvolver o processo de impressão de modo que o volume de tinta transferido possa ser alterado entre o correspondente à 0,6 miligramas de platina por centímetro quadrado ($\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) em cátodos e $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ em ânodos;
- Estudar e desenvolver a técnica de aplicação da tinta formulada por impressão a tela sobre o substrato mais adequado, camada difusora de gases ou membrana polimérica;
- Estudar formas de aumentar o desempenho de MEAs produzidos com o processo a ser desenvolvido por meio de modificações em sua microestrutura, facilitando o acesso de reagentes aos sítios reacionais, aumentando a interface trifásica dos eletrodos e reduzindo as perdas por polarizações;
- Estudar a melhor condição de prensagem de MEAs; e
- Estudar o desenvolvimento de técnicas e processos voltados à produção em escala.

4 METODOLOGIA

O Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio, CCCH, do IPEN vem atuando, dentre outras coisa, no desenvolvimento de processos de confecção de MEAs [14,37]. Assim, alguns padrões foram adotados e outros passaram a ser objeto de estudo na busca do desenvolvimento de um processo de produção de MEAs por impressão a tela segundo os objetivos desse trabalho, que envolvem reprodutibilidade, redução de custos e a caracterização da “tinta precursora da camada catalisadora” (TPCC). A seguir são descritas as metodologias utilizadas para os experimentos, sua motivação e a descrição de materiais e equipamentos utilizados.

4.1 TRATAMENTO QUÍMICO DA MEMBRANA NAFION

Todas as membranas poliméricas condutoras de prótons utilizadas nos experimentos foram obtidas comercialmente da DuPont com o nome comercial de Nafion 115. Para a utilização dessas membranas para produção de MEAs foi realizado um tratamento químico para retirar impurezas orgânicas e inorgânicas das mesmas e modificar suas estruturas da forma sódica (Na^+) para a ácida (H^+), ou seja, trocar os íons Na^+ da terminação da ramificação por H^+ [14,37].

Primeiramente, pedaços de membrana previamente cortados foram imersos em um banho de peróxido de hidrogênio (3 % em volume diluído em água ultra-pura) para eliminar impurezas orgânicas. Em seguida foram realizadas três etapas de lavagem em água ultra-pura para remover resíduos orgânicos. A etapa seguinte foi submeter às membranas a um banho em solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (diluído em água ultra-pura) para eliminar as impurezas metálicas da membrana e modificar sua estrutura da forma sódica (Na^+) para a ácida (H^+), tendo sido realizadas três etapas de lavagem em água ultra-pura após esse tratamento, para retirar resíduos metálicos e traços de ácido. Todas essas etapas de tratamento tiveram duração de uma hora e foram realizadas a 80°C . Após o tratamento as membranas foram armazenadas em água ultra-pura ($c = 0,0055 \mu\text{S.cm}^{-1}$, $R = 18,18 \text{ M}\Omega.\text{cm}$) até o momento da utilização [14].

4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE NAFION NAS SOLUÇÕES UTILIZADAS.

A concentração de ionômeros de Nafion na composição da tinta precursora da camada catalisadora (TPCC) interfere diretamente no desempenho dos MEAs produzidos. Trabalhos anteriores^[14,37] realizados no IPEN apresentaram diferentes desempenhos para MEAs cuja única diferença em sua composição foi a concentração da solução de Nafion utilizada^[14]. Assim, para determinar a concentração em massa de ionômeros presente nas soluções de Nafion D520, SE10072 e D1020 (que veio a substituir a solução SE10072 ao longo dos experimentos), foi realizada a determinação da massa sólida, ou teor de sólidos, presente nas soluções.

Béqueres lavados com água ultra-pura e secos em estufa foram postos em dessecador por 30 minutos. Após esse período foi feita a determinação da massa dos mesmos em balança analítica, foram pipetados 5 mL da solução em teste no bequer e esse foi submetido a aquecimento lento, com a finalidade de promover a retirada dos solventes da solução por evaporação. Após a completa eliminação dos solventes, cada bequer com a massa de Nafion seca foi colocado em dessecador para resfriamento sem ganho de umidade, por 30 minutos, e então as massas foram novamente determinadas em balança analítica. Com os dados obtidos foram realizadas as determinações do percentual de ionômero em massa em relação a suas soluções precursoras, e as determinações das massas específicas das soluções.

4.3 ESTUDO DA INTERAÇÃO DE SOLVENTES COM A MEMBRANA NAFION

Analizando-se o processo de impressão com a TPCC T1, previamente desenvolvido no IPEN^[14,37], sobre membrana Nafion, foi verificado que ocorriam deformações na membrana após essa ser submetida ao processo de impressão e secagem. Verificou-se também que nas regiões da membrana ao redor da camada catalisadora aplicada ocorria um escurecimento acentuado, indicando uma maior degradação do que a ocorrida no restante da membrana em função do processo de secagem que era realizado a 120 °C.

Para entender melhor esse comportamento, foi realizado um estudo, considerando a possibilidade de substituir o solvente 2,2 etoxi-etil-acetato (2EEA), até então utilizado na TPCC por outro de menor custo, menor toxicidade, menor volatilidade e

que causasse menor interferência no desempenho do eletrocatalisador (pois o 2EEA exige altos tempos de ativação dos MEAs devido à sua adsorção nos sítios catalíticos)^[14], e na influência que um solvente pode ter no processo de impressão, o experimento que avaliou a interação do 2EEA, das soluções de Nafion D520, SE10072 e da água ultra-pura (H_2O_{up}) com membrana Nafion 115, foi estendido aos solventes etileno glicol e metanol em função de informações referentes ao uso destes no preparo de TPCCs obtidas em patentes.

Como a evaporação e o espalhamento dos solventes podem ser influenciados por uma absorção parcial destes por parte da membrana, optou-se por uma ordem classificatória e não pelo levantamento de dados absolutos. Entendendo-se que, se necessário, deveriam ser realizados estudos de tensão superficial e de taxa de evaporação dos solventes nas condições mencionadas com essas finalidades.

Assim, para o presente estudo, foram aplicados 0,5 mL de cada solvente sobre membrana Nafion 115 para verificar a ordem relativa de espalhamento espontâneo e de evaporação que cada solvente apresenta sobre a membrana (após tratamento químico), quando seca a temperatura ambiente (25 °C) e quando seca em estufa a 120 °C por 30 minutos (condição de impressão). Além de terem sido observadas as deformações causadas nessas condições.

4.4 DETERMINAÇÃO DOS SOLVENTES DA TINTA PRECURSORA DA CAMADA CATALISADORA

A TPCC T1 previamente desenvolvida no IPEN^[14], com o solvente 2EEA, apresentou o inconveniente de prejudicar o desempenho dos MEAs em célula devido à dificuldade de eliminação de resíduos desse solvente^[14]. A TPCC T1 também apresentava baixo tempo de secagem, devido à alta volatilidade do 2EAA, o que ocasionava variação do teor de sólidos a cada aplicação e entupimentos na matriz de impressão, levando à obtenção de depósitos irregulares. Por esses motivos buscou-se a determinação de um solvente, ou de uma mistura de solventes, mais adequada ao processo de impressão a tela. Comparações entre características de vários solventes foram feitas para determinação de qual seria o mais apropriado. Os critérios de seleção foram miscibilidade com as soluções de Nafion, não entrar em combustão em contato com o eletrocatalisador durante o preparo da TPCC, apresentar estabilidade (ausência de mudança de suas propriedades) a temperatura ambiente, facilidade de eliminação do(s) solvente(s) em estufa na etapa de secagem, ausência de interferência no desempenho do eletrocatalisador em célula, alto

tempo de secagem, baixa pressão de vapor e não deformar a membrana Nafion durante a impressão e secagem.

Comparando as características desejadas com as propriedades físicas e químicas de alguns solventes, dentre eles etanol, 1-propanol, n-butanol, 1-pentanol e etileno glicol, foi escolhido o solvente mais apropriado em relação aos demais critérios. A miscibilidade com a solução de Nafion foi avaliada qualitativamente colocando-se o solvente em béquer com solução de Nafion (1 : 1 em massa) e submetendo a mistura a 12.000 rpm durante 1 minuto, para verificar se ocorreria separação de fases ou não após esse procedimento. Amostras de 5 mL dos solventes mais indicados foram misturadas a 0,1 g do eletrocatalisador Pt/C da E-Tek para verificar se ocorreria combustão espontânea. Para verificação da estabilidade, foi feita a determinação de massa de amostras dos solventes antes e após serem expostos a atmosfera ambiente durante um período de 24 horas. Uma amostra de TPCC foi preparada com etileno glicol, com uso de carbono em substituição ao eletrocatalisador, e submetida ao processo de impressão e secagem em estufa, para a verificação da ausência de secagem da tinta durante o processo de impressão e da eliminação total do solvente no processo de secagem em estufa.

4.5 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES LÍMITES DE SÓLIDOS NA COMPOSIÇÃO DA TINTA PRECURSORA DA CAMADA CATALISADORA.

O teor de sólidos em massa de uma tinta é uma característica de formulação importante, pois se refere à quantidade de material sólido que será efetivamente depositado quando determinada massa de tinta for aplicada. Existindo concentrações de sólidos mínimas e máximas que limitam as possibilidades de formulação de uma tinta em função do processo de aplicação a ser utilizado.

A concentração mínima de sólidos não tem aplicação prática a não ser que o processo de aplicação da tinta necessite usar o maior número de etapas de impressão possível. A determinação experimental da concentração mínima de sólidos pode ser feita pelo preparo de tintas com diversas concentrações, verificando-se o desempenho de cada tinta no processo de impressão (etapa limitante). É comum que tintas com baixas concentrações de sólidos atravessem a matriz de impressão a tela espontaneamente, sujando a tela, desperdiçando material, causando borrões e a perda da definição da geometria do depósito.

A concentração máxima ou crítica de partículas (sólidos) em volume (CCSV) da TPCC foi determinada segundo a teoria da “concentração volumétrica crítica de partículas” (CVCP). Para essa determinação foi preparada uma mistura de ionômero de Nafion e eletrocatalisador na proporção mássica em estudo (35 : 65)^[14]. Essa mistura foi submetida a um processo de secagem em estufa sobre vidro de relógio. O material seco obtido foi macerado até a máxima cominuição possível (obtenção de um pó semelhante ao eletrocatalisador). Foi feita a determinação da massa desse pó e o veículo da TPCC T3 passou a ser adicionado em pequenas quantidades e misturado. O processo de adição e mistura do veículo foi realizado até ser alcançado o ponto no qual o veículo preenche todos os vazios entre o material sólido e acontece uma transição de comportamento da mistura, passando a haver a mínima fluidez necessária ao processo de impressão. Essa condição é considerada o CCSV da tinta. Quando essa condição foi atingida, foi feita a determinação da quantidade de solvente adicionado, por diferença de massa, e calculada a CCSV em massa. Por se tratar de um ensaio altamente influenciado pela percepção de quem o executa, o experimento foi repetido 3 vezes, sendo apresentado um valor médio.

4.6 DETERMINAÇÃO DE TENSÃO SUPERFICIAL

A tensão superficial de líquidos é a propriedade que determina o grau de molhabilidade de um líquido em uma determinada superfície. Para o aprimoramento da formulação e do processo de impressão tornou-se necessário conhecer a tensão superficial das soluções de Nafion e dos solventes com potencial aplicação em TPCC, além da tensão superficial da membrana Nafion 115 e do tecido de carbono que são os substratos para impressão da camada catalisadora. Todas as determinações de tensão superficial foram realizadas pelo método do anel, a 25 °C, com uso do Tensiômetro KRUSS K8551 apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Tensiômetro KRÜSS K8551.

A determinação da tensão superficial de solventes foi realizada de forma direta, colocando-se cerca de 20 mL do solvente em teste no tensiômetro (até atingir o nível desejado) e procedendo-se o experimento segundo as orientações do manual do fabricante. As determinações da tensão superficial dos substratos de impressão, membrana Nafion e tecido de carbono “Electrode Backing” EC-CC1-060T da empresa Electrochem, usado como camada difusora de gases (GDL), foram realizadas de forma indireta. Foi misturada água ao etanol progressivamente, para aumentar a tensão superficial desta mistura. Cada mistura foi aplicada ao substrato de impressão, com o uso de uma lâmina metálica, de forma a reproduzir uma condição análoga ao processo de impressão. A tensão superficial da mistura de água/etanol, na qual cada substrato apresentou uma transição entre molhar e não molhar, foi reconhecida como a tensão superficial do substrato e seu valor determinado por meio da determinação da tensão superficial dessa mistura de solventes com o tensiômetro.

4.7 PREPARO DE TINTA PRECURSORA DA CAMADA CATALISADORA

O preparo de TPCC é feito por meio da mistura e dispersão dos reagentes e da eliminação de solventes para concentração da massa sólida da mistura. Uma TPCC previamente conhecida^[14] (T1) utilizava eletrocatalisador Pt/C da E-Tek, solução de Nafion D520 ou SE10072 e os solventes 2,2 etoxi-etil-acetato (2EEA) e água ultra-pura. Esses reagentes eram adicionados em bequer na ordem mencionada, submetidos à agitação a 12.000 rpm em dispersor e submetidos a aquecimento em atmosfera com nitrogênio, para reduzir a concentração de oxigênio, (era comum a combustão entre o eletrocatalisador e os demais reagentes durante as etapas de mistura e de aquecimento para eliminação dos solventes). As quantidades de eletrocatalisador e ionômero de Nafion eram adicionadas na proporção 65 : 35 correspondendo a 100 % da massa sólida seca. E os solventes, água ultra-pura e 2EEA eram adicionados sem controle científico, onde finalizava-se o processo quando a consistência da tinta atingia um padrão visualmente tido como ideal para impressão. No momento da impressão uma mistura de 2EEA e água ultra-pura era usada para ajustar a concentração de sólidos da tinta ao padrão visualmente adequado^[14] sempre que havia desvios desse devido à evaporação do 2EEA.

A nova forma de preparo da TPCC foi realizada pela mistura em alta rotação (12.000 a 15.000 rpm) dos solventes com a solução de Nafion e água ultra-pura, o que forma um turbilhão no centro do bequer, permitindo que a adição do eletrocatalisador seja feita sem risco de combustão, uma vez que o eletrocatalisador não tem contato com os solventes da solução e com o oxigênio do ar por muito tempo, por ser submerso rapidamente na mistura pela ação do turbilhão formado no bequer.

Após a adição e mistura de todos os componentes da TPCC o processo é mantido por 15 minutos e então a composição é deixada em repouso por alguns minutos para ambientação. Após o resfriamento a mistura é novamente submetida à agitação, valores entre 2.000 e 4.000 rpm são usados em função do teor de solventes utilizado, pois quando o teor de sólidos é maior a solução só apresenta movimentação apreciável próximo a 4000 rpm. Esse processo é realizado durante 15 minutos, após esse período encerra-se a dispersão e é inserido no béquer um agitador magnético, que mantém uma agitação mínima na mistura enquanto o processo de aquecimento é realizado para remoção dos solventes e concentração da massa sólida. O aquecimento remove a água ultra-pura, os alcoóis adicionados e a água da solução de Nafion. Durante o processo de remoção dos solventes temperaturas entre 80 e 110 C° são mantidas, sendo importante a realização de agitação a

velocidades entre 40 e 60 rpm. Ao final do processo, alíquotas da mistura foram retiradas para controle de seu teor de sólidos e o aquecimento deve ser suspenso quando o teor de sólidos desejado é obtido. Caso seja verificado um teor de sólidos maior que o planejado, deve ser realizada a complementação da TPCC segundo a formulação original, isso é feito por meio da adição de veículo à tinta para a obtenção da condição desejada.

4.8 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SECAGEM DA TINTA PRECURSORA DA CAMADA CATALISADORA

Para verificar se um solvente selecionado para a TPCC foi totalmente eliminado na etapa de secagem, foi realizada a comparação entre a proporção de massa de sólidos e solventes de uma TPCC antes e após sua aplicação e secagem.

4.9 CARACTERIZAÇÃO DA TINTA PRECURSORA DA CAMADA CATALISADORA

Na literatura da área não existem informações precisas sobre a caracterização da tinta precursora da camada catalisadora (TPCC), embora essas informações sejam muito importantes para o controle do processo de aplicação/impressão. Para caracterizar a TPCC foi verificado o seu teor de sólidos, conforme a formulação, e foram determinados sua massa específica, sua viscosidade e seu *tack*, cujos métodos utilizados são descritos a seguir.

O teor de sólidos da tinta foi verificado submetendo-se amostras de TPCC depositadas em “vidros de relógio” (VR) de massa conhecida, a secagem em estufa a 120 °C até total evaporação dos solventes e calculando-se a diferença de massa entre a tinta antes e após a secagem.

Primeiramente, foi feita a determinação da massa do vidro de relógio limpo nas condições mencionadas. Após a determinação dessa massa, o VR permaneceu em repouso a temperatura ambiente e então foi colocada uma determinada massa de TPCC sobre o mesmo. Foi feita a determinação da massa do conjunto (TPCC + VR). E o mesmo foi submetido ao padrão de secagem estabelecido. Após a secagem foi feita nova determinação da massa e então calculadas as diferenças de massa, e o percentual de sólidos em relação à massa inicial da TPCC. O ensaio foi realizado em duplicata para cada uma das TPCC avaliadas, sendo apresentado um valor médio.

Para a determinação da massa específica, a capacidade volumétrica e a massa de um béquer de 20 mL limpo e seco foram determinadas respectivamente por titulação de água até o total preenchimento e por determinação em balança analítica. A seguir, o bequer foi preenchido com a TPCC e foi feita a determinação da nova massa, a diferença entre as massas do bequer vazio e com a TPCC foi dividida pela capacidade volumétrica em centímetros cúbicos e resultou na massa específica do composto. O ensaio foi realizado em duplicata para cada uma das TPCC avaliadas, sendo apresentado o valor experimental, o valor teórico e o erro calculado.

Para a determinação da viscosidade, foram realizados experimentos em viscosímetros Laray e Brookfield. No experimento com viscosímetro Laray uma barra com massa controlada foi colocada dentro de um orifício e apoiada sobre uma base. Então, as amostras de tinta foram colocadas sobre a base, no entorno do orifício. A função da tinta é lubrificar a barra para que essa escoe através do orifício. No momento do ensaio a barra de apoio é removida e é determinado o tempo necessário para a barra percorrer a distância de 10 centímetros pela ação da gravidade sobre sua massa. A Massa da barra é modificada com a adição de discos 25 gramas sobre ela. De modo que a tinta foi ensaiada com massas entre 180 e 230 gramas. Os resultado foram processados pelo software do equipamento resultando na viscosidade da tinta.

No viscosímetro Brookfield as amostras de tinta foram colocadas dentro de um recipiente adequado e foram submetidas à ação cisalhante dos rotores do equipamento, diferentes escalas de leitura e diversos rotores foram usados na busca da condição mais estável para determinação da viscosidade.

As tintas submetidas ao ensaio foram TPCC T1 e T3 além de uma tinta serigráfica comercial da marca TUPAHUE para servir como padrão de comparação. Na Figura 9(a) é apresentado um viscosímetro Brookfield e na 9(b) o viscosímetro Laray.

Figura 9 – Viscosímetros utilizados: (a) Brookfield e (b) Laray.

Para a determinação do *tack* da tinta serigráfica comercial e da TPCC T3 foi utilizado um *Tack-O-Scope B.V. MAV/EL100* da empresa *Test Print*. Uma mostra de 1 cm^3 da tinta foi espalhada sobre o cilindro “bailarino” do equipamento. A seguir esse cilindro foi encostado ao cilindro de estratificação e ambos passaram a ser rotacionados. Um cilindro de leitura foi encostado ao cilindro estratificador e após 30 segundos girando foi feita a determinação do *tack* inicial, medindo-se a força de separação entre os cilindros estratificador e o cilindro de leitura. A partir de então, a cada minuto foi feita uma nova leitura do *tack*, até completar 10 minutos. Na Figura 10 é apresentado o *Tack-O-Scope* utilizado nos ensaios.

Figura 10 - *Tack-O-Scope* utilizado nos ensaios.

4.10 DETERMINAÇÃO DA MATRIZ DE IMPRESSÃO

A matriz de impressão a tela utilizada no IPEN foi alterada em função das necessidades encontradas. Houve alteração na resina utilizada para delimitar a área geométrica de impressão e no volume livre por centímetro quadrado (disponível para carregamento e transferência de tinta) no interior da trama do tecido.

No IPEN, em trabalhos anteriores, as matrizes de impressão utilizadas apresentavam rápida degradação na presença da TPCC e dos solventes de limpeza, o que dificultava a realização do processo de impressão de eletrodos e reprodutibilidade, além de causar o aumento do seu custo. Na Figura 11 é apresentada uma matriz de impressão após alguns ciclos de utilização.

Figura 11 – Matriz de impressão área de impressão delimitado com resina inadequada após poucos ciclos de utilização.

Na Figura 11 as manchas claras circuladas em vermelho são áreas onde a tinta (TPCC T1) solubilizou a resina da matriz de impressão. Nessas áreas a tinta atravessa o tecido e é aplicada sobre a membrana em áreas fora da desejada. Para solucionar esse problema, contribuindo também para a redução de custo do processo, foi necessária a seleção de uma resina para preparo da matriz de impressão que não solubiliza quando em contato com a TPCC e com os solventes de limpeza.

Uma vez que a TPCC e o solvente de impressão não devem danificar a matriz de impressão e que os materiais da tinta não podem ser substituídos, foi solicitado ao fornecedor (Pró-screen Visual Solutions) o preparo de uma matriz para testes, por meio da aplicação das diversas resinas disponíveis comercialmente sobre uma tela de Nylon, para

que fosse realizado um estudo de parâmetros de solubilidade dessas resinas visando à seleção da mais adequada a aplicação da TFCC no preparo de eletrodos. Foram disponibilizadas três resinas comerciais com os nomes “Unifilme SP”, “Decafilm-HD” e “Dualfilm AG”, as quais foram submetidas a dois testes qualitativos de resistência ao atrito na presença dos prováveis agentes agressores/solubilizantes.

O primeiro teste foi o de atritar os solventes isopropanol, 2EEA e a tinta catalisadora contra as resinas observando a ocorrência de inchaço ou desprendimento das mesmas. Um segundo teste, mais severo, foi realizado com a finalidade de se saber qual das resinas aprovadas no primeiro teste era a mais resistente ao sistema TPCC/solvente. Pedacos da tela com cada uma das duas resinas que resistiram ao primeiro teste foram colocados em seis béqueres distintos, dois contendo isopropanol, dois contendo 2EEA e dois contendo solução de Nafion D520 (já que não seria possível realizar tal teste com a TPCC em função de seu custo e consistência). Após permanecerem dezesseis dias nessa condição as amostras foram submetidas ao teste de resistência a atrito.

Os processos de impressão a tela para deposição da camada catalisadora para o preparo de MEAs conhecidos^[14,21,22] são realizados em várias etapas de impressão, sendo feito um controle de diferença de massa para verificação da quantidade de metais nobres depositada em cada eletrodo. Para isso foi necessária a determinação do volume de TPCC a ser transferido por etapa de impressão, considerando a massa específica da tinta e a massa de sólidos que deverá ser transferida por etapa de impressão, a fim de se ajustar o volume da tela e o teor de solventes utilizado na tinta, ao processo de impressão.

A matriz de impressão utilizada no processo é composta por um tecido de Nylon ou poliéster que é tencionado e colado em um quadro de madeira ou alumínio, recebendo a delimitação da área geométrica de transferência de tinta por meio da aplicação de uma resina. Cada tecido tem fios de determinado diâmetro, espaçados de modo uniforme entre si. O conjunto, fio-espaço, pode ser chamado de módulo. A propriedade conhecida como lineatura de um tecido é o numero de módulos por centímetro linear. Matematicamente, o tamanho do módulo é o inverso da lineatura. Foi calculado o inverso da lineatura, subtraído o diâmetro do fio (determinado com micrômetro) e determinado o comprimento do espaço entre fios. O produto do quadrado desse espaço pela espessura do tecido (determinada com micrômetro) foi calculado e é o volume de um módulo. O produto desse volume pelo número de módulos existentes por centímetro quadrado de tela é, dentro de certas condições, o volume de tinta transferível por centímetro quadrado da

matriz de impressão. Esse resultado é expresso em bilhões de micrômetros cúbicos por centímetro quadrado (BCM.cm^{-2}).

4.11 APLICAÇÃO DA TINTA PRECURSORA DA CAMADA CATALISADORA

A aplicação da TPCC por impressão a tela para o preparo de eletrodos no IPEN é realizada na impressora E1 da empresa EKRA, de propriedade do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio (CCCH), a qual permite o controle de pressão e velocidade de impressão além de possuir sistema de vácuo para o substrato e de vídeo para o registro (sobreposição) de imagens quando necessário. Na Figura 12 é apresentada uma fotografia da máquina de impressão E1 da EKRA.

Figura 12 – Máquina de impressão a tela E1 da EKRA.

No processo de impressão pelo procedimento pré-existente no IPEN, assim como no estado da técnica, é necessária a realização de várias etapas de aplicação da TPCC (T1) para obter-se a carga de platina desejada em cada eletrodo. Por sofrer contrações durante o processo de secagem, antes das sucessivas etapas de impressão, a membrana Nafion tinha que ser esticada manualmente, com frequência, na tentativa de serem obtidas suas dimensões originais, para que a camada subsequente fosse depositada exatamente sobre a primeira. Esse processo causava deformações na membrana e fragilizava os depósitos aplicados, que frequentemente trincavam e até se desprendiam, o que comprometia o desempenho e a durabilidade dos MEAs assim produzidos, além de não garantir que os eletrodos ficassem perfeitamente uniformes. Além de serem necessárias duas pessoas para realizar a impressão de eletrodos, o que aumentava o custo do processo.

Em função do exposto buscou-se realizar o preparo de eletrodos em apenas uma etapa de impressão, o que eliminaria a necessidade do esticamento da membrana para a aplicação de sucessivas camadas. Buscou-se também a utilização da camada difusora de gases (tecido de carbono e Electrode Backing EC-CC1-060T da Electrochem) como substrato de impressão, uma vez que esta apresenta alta estabilidade dimensional mesmo quando aquecida e a impressão na membrana necessita de pelo menos duas aplicações uma no cátodo e uma no ânodo.

Para a impressão sobre a membrana, esta foi previamente submetida, além do tratamento químico, a uma etapa de secagem em estufa a 120 °C. Após a secagem foi determinada a sua massa final. Após a impressão e secagem a massa da membrana foi novamente determinada e a carga de platina depositada foi calculada em função da diferença de massa, considerando a formulação da TPCC. A impressão sobre tecido de carbono necessita apenas do controle da carga depositada.

4.11.1 CONTROLE DA CARGA DE PLATINA APLICADA

Em processos previamente conhecidos^[14,21,22,37] o controle da carga de platina depositada na produção de eletrodos era realizado por diferença de massa entre as sucessivas etapas de impressão até ser obtida a carga de platina mais próxima possível da desejada. A partir da massa específica da TPCC e do volume da matriz de impressão por centímetro quadrado, buscou-se determinar uma relação entre teor de sólidos e de solventes para o preparo de uma TPCC que pudesse fornecer a carga de platina desejada em uma única etapa de impressão. Assim, seria possível a formulação de uma TPCC para a

produção de cátodos e de outra tinta para ânodos em função das diferentes cargas a serem aplicadas nesses eletrodos.

Com o volume da matriz de impressão e a massa específica de uma TPCC adequada ao processo de impressão, foi determinada a massa de tinta transferível por centímetro quadrado de tela. Com essa massa foi calculada a massa de sólidos a depositar por centímetro quadrado de eletrodo e a diferença entre a massa de sólidos e o total transferível passou a ser a massa de solventes a ser adicionada.

Na tentativa de utilizar uma mesma TPCC e uma mesma matriz de impressão para a produção de cátodos e ânodos foram realizados experimentos alterando as variáveis de controle do processo de impressão (velocidade e pressão de impressão), para a obtenção de parâmetros segundo os quais a aplicação das diferentes cargas fosse possível. Para esses experimentos foi preparada uma TPCC com uso de carbono em substituição ao eletrocatalisador e foram realizadas impressões sobre papel off-set 75 g.m² (gramas por metro quadrado), realizando-se controle de massa antes da impressão, após a impressão e após a secagem. Alterando-se a velocidade de impressão de 10 a 110 mm.min.⁻¹ (limites do equipamento) usando a pressão de 1,6 bar, e alterando a pressão de impressão entre 0,5 a 2 bar usando a velocidade de 50 mm.min.⁻¹, para verificar a influência de cada um dos parâmetros na massa final aplicada.

4.12 PRENSAGEM DE MEAs

A última etapa de preparo de MEAs é a prensagem. Nela os componentes do MEA são unidos por meio da aplicação de pressão e calor por um determinado período de tempo. A temperatura inicial e final do processo de prensagem são padronizadas no IPEN^[14,37], sendo 105 e 125 °C, respectivamente, assim como a pressão para MEAs com de 5 cm². No entanto, não existiam informações satisfatórias sobre a pressão adequada para a prensagem de MEAs de diferentes dimensões preparados por diferentes processos de aplicação da camada catalisadora e com diferentes membranas.

Para a determinação da condição ideal de prensagem de MEAs foi realizada a prensagem de um MEA no padrão pré estabelecido no laboratório, sendo realizadas alterações desse padrão em função dos resultados obtidos. O aumento de pressão e tempo foi priorizado em detrimento do uso de maiores temperaturas, uma vez que a prensagem é realizada próxima a temperatura de transição vítrea da membrana.

Em um segundo momento, buscou-se estudar os efeitos da prensagem acima da temperatura de transição vítrea da membrana como uma possibilidade de redução do sobrepotencial por queda ôhmica. O aumento de temperatura de prensagem, ultrapassando a T_g do Nafion 115, foi investigado a 130 °C, sob três condições: mantendo-se a pressão e o tempo de prensagem iguais aos praticados nos demais experimento, iguais ao padrão conhecido no CCCH para o preparo de MEAs de cinco centímetros quadrados e em uma condição intermediária, para verificar qual condição de trabalho proporciona o maior desempenho.

4.13 ARMAZENAMENTO DE MEAs

Após a etapa de prensagem, os MEAs apresentam uma tendência de contração de suas dimensões, o que é facilmente associável a perda de umidade que a membrana Nafion sofre por ser submetida à prensagem a temperaturas acima de 100 °C. Para verificar qual a melhor condição de armazenamento de MEAs para evitar perda de eficiência e descolamento do MEA, foram comparados MEAs produzidos com uma mesma TPCC e armazenados (montados) em célula unitária por 72 horas antes da avaliação e MEAs armazenados por 72 horas em ambiente úmidos, ou seja, em sacos plásticos com água ultra-pura.

4.14 TRATAMENTO QUÍMICO DOS MEAs

Após a etapa de prensagem o MEA está pronto para uso. No entanto, em função dos solventes utilizados durante seu preparo, a obtenção do melhor desempenho dos MEAs demanda, geralmente, longos tempos de ativação (operação em célula). Uma alternativa a essa ativação prolongada seria a realização de um tratamento químico prévio nos MEAs, de modo a remover as impurezas resultantes do processo de aplicação da TPCC. Segundo a literatura consultadas^[14,25,26,30,37], o tratamento com ácido nítrico ou sulfúrico elimina as impurezas e também realiza a troca de íons Na^+ por H^+ na extremidade das ramificações do polímero, o que deve melhorar o desempenho dos MEAs submetidos a tais tratamentos.

Neste caso, as variáveis estudadas foram o tempo, o tipo de banho e a temperatura utilizados. Foram verificados os tratamentos com ácido nítrico (HNO_3) 0,72 mol.L⁻¹, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 mol.L⁻¹ e com peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

3 %_{vol.}, em eletrodos antes da prensagem e em MEAs, após a prensagem e avaliação. Objetivando dar aos ionômeros de Nafion da camada catalisadora o mesmo tratamento que as membranas Nafion recebem, foi realizada uma etapa de lavagem com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em alguns eletrodos para se verificar a influência dessa etapa no tratamento químico de MEAs. Inicialmente foram avaliados os desempenhos de MEAs produzidos a partir de eletrodos sem tratamento químico e de MEAs produzidos a partir de eletrodos tratados com H_2SO_4 por 5 minutos; MEAs preparados a partir de eletrodos tratados com H_2O_2 por 10 minutos e em seguida tratados com H_2SO_4 por 5 minutos, para verificar a influência do tratamento com H_2O_2 ; MEAs preparados a partir de eletrodos tratados com H_2O_2 por 40 minutos e em seguida tratados com H_2SO_4 por 10 minutos, para avaliar se o aumento de tempo interfere significativamente na eficiência do tratamento químico, e MEAs preparados a partir de eletrodos tratados com HNO_3 por 17 minutos para verificar a influência desse procedimento.

Também foi avaliado o efeito do tratamento com ácido sulfúrico e com ácido nítrico em MEAs após prensagem e teste em célula unitária, o que permitiu a comparação entre o desempenho antes e depois dos tratamentos. Em todos esses ensaios foram utilizadas as temperaturas de 92 °C para HNO_3 e 80 °C para H_2O_2 e H_2SO_4 .

Os MEAs com formadores de poros foram lavados em água ultra-pura, ácido nítrico e água ultra-pura, antes da prensagem. Cada etapa teve duração de 2 minutos. Após prensagem esses MEAs foram aquecidos a 190 °C por 5 minutos para eliminação de resíduos dos formadores de poros. Após os primeiros testes em célula unitária os MEAs com formadores de poros foram tratados com H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ a 80 °C e com HNO_3 0,72 mol.L⁻¹ a temperatura ambiente.

Os MEAs com adição de carbono foram tratados com HNO_3 0,72 mol.L⁻¹ a 80 °C por 60 minutos.

Em todos os casos as soluções foram aquecidas até as temperaturas desejadas antes da imersão dos eletrodos ou MEAs. Os MEAs e eletrodos foram lavados em água após os tratamentos, para eliminação de resíduos dos químicos.

4.15 EXPERIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO DA INTERFACE TRIFÁSICA

Foram realizados estudos com o intuito de otimizar a interface trifásica dos MEAs, visando um consequente aumento de desempenho. Primeiramente, foi feita a produção de cátodos com a distribuição de sua carga de platina em ambos os lados do

eletrodo, $0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ em cada lado. Outra tentativa de aumentar a região trifásica foi feita com base em estudos anteriores^[53], adicionando-se aditivo formador de poros na composição da camada catalisadora. Foi estudada a adição conjunta de 40 % em massa de LiCO_3 (carbonato de lítio) e de 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato e amônio), mantendo a proporção de ionômero entre ionômeros de Nafion e eletrocatalisador em 35 : 65 e mantendo a proporção de ionômero de Nafion e total de sólidos (eletrocatalisador + formador de poros) em 35 : 65 na TPCC.

Uma terceira tentativa de aumento da interfase trifásica foi feita com a adição de carbono hidrofóbico (Vulcan XC72-R), à estrutura dos eletrodos, seguindo os mesmos critérios usados no estudo de adição de formador de poros. O objetivo foi aumentar a interface trifásica dos eletrodos adicionando material condutor e poroso, ao invés de adicionar apenas vazios na estrutura (poros). Sendo que a partir do resultado do experimento com Vulcan XC72-R decidiu-se pela realização de experimentos com a adição de Vulcan XC-72, por esse apresentar hidrofiliabilidade. Em ambos os casos foi feita a adição de 50 % em massa de carbono em relação à massa total de sólidos, mantendo a proporção entre ionômero de Nafion e eletrocatalisador em 35 : 65 e mantendo a proporção de ionômero de Nafion e total de sólidos (eletrocatalisador + formador de poros) em 35 : 65 na TPCC.

O preparo destes eletrodos foi feito a partir da TPCC T3, segundo os padrões estabelecidos nesse trabalho. As tintas T4, T5, T6, T7, T8 e T9 foram preparadas segundo a mesma metodologia utilizada para a tinta T3, já descrita, com exceção da aplicação em etapa única de impressão, uma vez que o teor de sólidos teria que estar acima do limite máximo possível no preparo de uma TPCC, impossibilitando que essa condição de trabalho fosse adotada.

4.16 AVALIAÇÃO DOS MEAs

O objetivo final dos MEAs, “coração” das células a combustível^[9,10,11], é a geração de energia elétrica. Assim a avaliação dos MEAs foi realizada primeiramente, pelo levantamento de curvas de polarização. Como os processos de fabricação dos MEAs interferem, significativamente, no desempenho dos eletrodos, foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura para avaliar o efeito das variações na microestrutura de eletrodos e MEAs preparados no resultado final.

4.16.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

As curvas de polarização foram obtidas por meio da leitura dos potenciais gerados em célula mediante diferentes cargas fornecidas. Todos os MEAs de 25 cm² produzidos ao longo de todo o desenvolvimento experimental foram avaliados em painel de testes do IPEN. Foi utilizada uma célula unitária de 25 cm² produzida pela empresa Electrocell. As cargas foram variadas por meio de uma carga dinâmica CDR50A-2, associada ao software SCDinâmica (ambos da empresa Electrocell) que registra o potencial obtido em função de uma determinada carga em intervalos de tempo pré-determinados. Esta carga dinâmica possui um limite superior de 30 A, por esse motivo algumas curvas de polarização foram interrompidas antes de ser atingido o potencial de 0,3 V.

Em todos os experimentos os MEAs foram previamente montados na mesma célula unitária com torque de 3 N.m nos parafusos (apertando-se os parafuso na sequência dos geometricamente opostos). A célula unitária foi posicionada num suporte de madeira (material isolante) e foi feito o posicionamento/instalação do termopar e dos cabos, ligando seus pólos ligados à “carga dinâmica”. A seguir foram efetuadas as conexões de fluxo de entrada e saída dos reagentes e foram abertas as válvulas para suprimento dos reagentes com 1 bar de pressão absoluta, suprimindo o sistema com hidrogênio 6.0 analítico e oxigênio 4.0 analítico, que antes de entrarem nas células passaram por um processo de umidificação. Este processo consiste em borbulhar cada gás em um cilindro com água para que o gás seja umidificado por arraste de vapor antes de entrar na célula. Esse processo de umidificação é realizado em sistemas apropriados (garrafas com resistências no interior de suas paredes para aquecimento da água e com um termopar no centro, em contato com a água, para controle da temperatura), tendo sido adotada a temperatura de 90 °C para o hidrogênio, 80 °C para o oxigênio e 75 °C para a célula, em função da experiência anterior do grupo IPEN. Na Figura 13 é apresentada uma fotografia da estação de testes utilizada. Na Figura 12 podem ser vistas as garrafas de umidificação, o painel com os controladores de fluxo de gases, os controladores das temperaturas, o computador para utilização do *software* SCDinâmica e os sistemas auxiliares para sustentação dos componentes e saída do excesso de reagentes.

Figura 13 – Estação de testes com célula unitária, garrafas para aquecimento e umidificação dos gases reagentes, controladores de vazão e pressão de gases, controladores de temperatura das garrafas e da célula unitária e computador para uso do *software* SCDinamica.

Após todo levantamento de dados, a carga dinâmica era desligada, aguardava-se a redução da temperatura até próximo de 50 °C, quando então era fechado o fluxo do gás hidrogênio e aberto o fluxo de nitrogênio no ânodo, com a finalidade de inertizar o conjunto. Após 5 minutos as vazões de nitrogênio e oxigênio foram fechadas e o painel desligado.

4.16.2 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obtenção de imagens da superfície de eletrodos e da seção transversal de MEAs. O preparo das amostras para análise de superfície foi feito por meio de tratamento químico dos eletrodos com ácido nítrico $0,72 \text{ mol.L}^{-1}$ por 60 min. O preparo das amostras para análise da seção transversal foi feito por congelamento com nitrogênio líquido seguido de corte, uma vez que o tecido de carbono não fratura. O equipamento utilizado foi o MEV Philips XL30.

4.17 CORTE SEMI-AUTOMATIZADO DE ESPAÇADORES, MEMBRANAS E ELETRODOS

Espaçadores são estruturas necessárias à vedação da célula unitária durante a operação, e ao processo de prensagem de MEAs, por garantirem a integridade das bordas da membrana, regiões que não recebem as camadas difusoras durante o processo de prensagem. Os espaçadores também são necessários para a fixação do MEA em célula para ajustar a espessura do sistema. O preparo de espaçadores feito de forma artesanal é demorado e sujeito a variações nas dimensões por falha do operador. Na Figura 14 é apresentada a imagem de um espaçador feito manualmente.

Figura 14 – Espaçador feito manualmente.

Uma vez que irregularidades no corte de espaçadores podem interferir na vedação, no processo de prensagem e no fluxo de gases que esses proporcionam, o processo industrial de impressão de corte e vinco foi testado como forma de preparar espaçadores de modo rápido e sem variações dimensionais. Facas de corte foram preparadas e prensadas contra o tecido de fibra de vidro com PTFE.

Na iminência de obter resultados adequados com o corte semi-automático de espaçadores, também foram desenhadas “facas de corte” para a membrana polimérica e para os eletrodos. Na Figura 15 são apresentados os projetos de faca de corte para espaçadores (a), membrana polimérica (b) e eletrodos (c).

Figura 15 – Projetos de facas de corte para: (a) espaçadores; (b) membrana e (c) eletrodos.

As “facas de corte” foram fornecidas pela “EDITORA E GRÁFICA ALTAMISA LTDA”. E a operação de corte consiste em colocar, entre placas metálicas, o material a ser cortado sobre as lâminas da “faca de corte” e submeter o conjunto inteiro a menor pressão capaz de realizar o corte das estruturas com perfeição e sem danificar as “facas de corte”. Realizou-se esta operação com o uso de uma prensa hidráulica.

4.18 DESENVOLVIMENTOS PARA PRODUÇÃO EM ESCALA.

Foi desenhado um sistema que permitisse a mistura dos componentes da tinta a altas rotações e que realizasse a etapa de aquecimento para eliminação dos voláteis, permitindo a concentração de massa sólida da TPCC. Nesse processo as paredes do reator deveriam ser raspadas pelo misturador com velocidade e temperatura controlada. Todo

esse processo deveria ser executado em apenas um equipamento. Entretanto, dividiu-se o processo em duas etapas: a de agitação a altas rotações e a de aquecimento para concentração da massa sólida, a exemplo do que acontece no preparo de TPCC em escala laboratorial.

Para a primeira etapa foi adquirido um vaso de vidro boro silicato aberto em cima e com um registro em baixo, para escoamento da mistura pronta. Na abertura superior é inserido um dispersor com velocidade de até 30.000 rpm. Para a etapa de aquecimento, em detrimento dos benefícios de um vaso usinado em aço inox, por exemplo o L304, optou-se por um vaso de vidro boro silicato, um sistema de aquecimento com manta térmica e um sistema de mistura cuja pá foi construída com abas de PTFE para tocar/raspar as paredes do vaso, de modo a evitar a perda de TPCC nas paredes do mesmo durante a concentração da massa sólida. Os vasos de vidro boro silicato foram adquiridos junto a LABORGLAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE MATERIAIS PARA LABORATÓRIO LTDA. Os sistemas mecânicos de agitação e de mistura foram obtidos junto a MARCONNI EQUIPAMENTOS PARA LABORATÓRIO LTDA, e a confecção de um suporte com rodas para fixação e movimentação dos equipamentos, bem como o sistema de aquecimento para a segunda etapa do processo, ficou por conta da ELECTROCELL CÉLULAS A COMBUSTÍVEL, que também forneceu uma célula unitária de 248 cm² para avaliação dos MEA produzidos.

Foi feito o preparo de MEAs de 248 cm² utilizando as formulações de TPCC mais promissoras.

4.18.8 Estimativa de custo por quilowatt

A partir do desempenho dos MEAs em célula unitária de 248 cm² foi calculado o número de MEAs necessários para geração de 1 kW de energia elétrica pelo módulo de célula a combustível. Considerou-se os custos dos materiais utilizados, dos processos, incluindo as perdas, e da mão de obra hora/máquina e hora homem para a produção dos MEAs, para se chegar a uma estimativa de custo desse item da célula por kW, produzido por este método.

5 RESULTADOS

Para alcançar alguns dos objetivos propostos várias etapas/desenvolvimentos foram realizadas simultaneamente. No entanto, para apresentar os resultados de modo a facilitar a compreensão do trabalho, alguns resultados obtidos em conjunto são apresentados separadamente.

5.1 EXPERIMENTOS INICIAS

O primeiro experimento realizado foi o preparo de uma tinta de formulação já conhecida^[14] e sua aplicação sobre a membrana Nafion por um processo também já conhecido^[14]. Foi verificado que eram necessárias de 4 a 7 repetições do processo de impressão para que fossem obtidas as massas de camada catalisadoras adequadas a ânodos e cátodos, respectivamente. Após cada impressão a tinta tinha que ser seca, para que, posteriormente, fosse feita a aplicação de uma nova camada de tinta. Por isso, a membrana era colocada em estufa a 120 °C por 30 minutos^[14]. No entanto, uma característica da membrana Nafion é que ela apresenta grande contração em suas dimensões em função do ganho ou perda de umidade. De modo que suas dimensões eram reduzidas em aproximadamente 20 % (e de forma anisotrópica), quando submetida ao processo de secagem. Então, para a aplicação de uma nova camada de tinta, era necessário que a membrana passa-se por um processo de ambientação. Esse processo foi realizado colocando a membrana sob uma mesa onde havia lâmpadas incandescentes ligadas cerca de 20 cm acima das membranas, com o intuito de reduzir a umidade desse ambiente devido ao calor emitido pelas lâmpadas, para que a membrana recuperasse suas dimensões sem absorver umidade do ambiente. O que é impeditivo ao controle da massa de platina aplicada, uma vez que esse controle era feito pela diferença entre a massa da membrana antes e após a impressão e secagem. No entanto, mesmo após a ambientação era necessário esticar a membrana manualmente, para que ela retorna-se a suas dimensões originais, podendo então ser fixada a mesa de impressão e receber a nova camada de tinta precursora

da camada catalisadora. Durante esse processo a membrana apresentou deformações, principalmente na área onde a camada catalisadora era aplicada, tendo sido verificada a ocorrência de trincas e até desprendimento de pedaços da camada catalisadora aplicada por esse método.

Também foi verificado que a cada 2 ou 3 camadas de TPCC T1 aplicadas era necessário limpar a matriz de impressão devido ao entupimento que ocorria. Este fato causava aumento do tempo de produção, além de perda de material com a limpeza e adição de solventes como etanol e 1-propanol à tinta que estava espalhada sobre a tela. Também foi verificado que o tempo de secagem da tinta T1 era muito baixo, a tal ponto que, mesmo sendo realizado o processo de impressão com a máxima velocidade da máquina (110 mm.min^{-1}), era comum a tinta secar do meio da área de impressão em diante, o que ocasionava depósitos irregulares da camada catalisadora. Nesse processo, a matriz de impressão era preparada com tecido de Nylon monofilamento com 120 linhas por centímetro ($1.\text{cm}^{-1}$), e era possível realizar a impressão de até 8 membranas, ou 16 eletrodos, por dia. Na Figura 16 são apresentadas imagens de uma membrana que recebeu a aplicação de camada catalisadora proveniente da tinta T1 em várias etapas de impressão, com realização de processos de secagem e ambientação intermediários.

Figura 16 – Membrana Nafion impressa por aplicação da tinta precursora da camada catalisadora previamente conhecida (T1)^[14], por impressão a tela em 11 repetições do processo de impressão, com etapas intermediárias de secagem em estufa a 120°C e ambientação sob mesa com lâmpadas incandescentes. Ambas com aplicação das massas de $0,4$ e $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ em ânodos e cátodos, respectivamente.

Na Figura 16 pode ser observado que a área impressa está deformada e que as regiões próximas as suas bordas estão, além de deformadas, mais enegrecidas que as regiões mais distantes. O enegrecimento das regiões mais distantes é consequência das etapas de secagem em estufa (na membrana sem impressão também ocorre o mesmo

efeito), mas o maior enegrecimento próximo as bordas da impressão não possui nenhuma explicação até o momento e motivou um estudo sobre a interação de solventes com a membrana Nafion, pensando-se na possível substituição do solvente usado na composição da TPCC T1. As deformações e contrações observadas durante o processo de aplicação e secagem da TPCC na membrana motivaram a modificação do processo de impressão, visando realizar a aplicação da TPCC sobre a membrana em apenas uma etapa de impressão ou ainda a aplicação da TPCC sobre a camada difusora de gases. Já sendo também considerada a possibilidade de substituição dos solventes utilizados na tinta.

5.1.1 Estudo das soluções de Nafion

Na Tabela 3 são apresentados o teor de sólidos e o desvio percentual das soluções de Nafion D520, SE10072 e D1020.

Tabela 3 – Teor de sólido das soluções de Nafion.

Solução de Nafion	Teor de sólidos teórico (% em massa)	Teor de sólidos Real (% em massa)	Desvio (%)
D520	5	5,33	6,6
SE10072	10	11,37	13,7
D1020	10	11,30	13,0

Com base nos dados da Tabela 3 pode-se concluir que todos os cálculos feitos com as soluções de Nafion precisam ser corrigidos em função do teor de sólidos real das soluções, caso contrário a proporção 65 : 35 entre eletrocatalisador e Nafion seco não será efetivamente a desejada, ficando em aproximadamente 63,5 : 36,5 quando usada a solução D520 e em 62,0 : 38,0 quando usadas as soluções SE10072 ou D1020. Os eletrodos produzidos com tintas que desconsideram esse erro tem um teor de platina menor que o previsto. Uma vez que o controle de depósito é feito em massa de sólidos após secagem. O desvio mostra-se maior quando ocorre o uso das soluções SE10072 ou D1020. Assim, todos os MEAs preparados nesse trabalho foram feitos com a correção da massa de ionômeros presente nas soluções de Nafion.

Com as massas pesadas e os volumes pipetados para a determinação do teor de sólidos foram calculadas as massas específicas das soluções D520, SE10072 e D1020 as quais são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Massa específica das soluções de Nafion.

Solução de Nafion	Massa específica (g.cm ⁻³)
D520	0,939
SE10072	1,071
D1020	1,0521

5.1.2 Estudo de interações dos solventes com a membrana

Para a verificação de como cada solvente usado na formulação da TPCC T1 interage com a membrana Nafion foram realizados testes qualitativos avaliando o espalhamento e a evaporação dos solventes quando em contato com a membrana. Na Tabela 5 é apresentada a classificação dos solventes e das soluções de Nafion em relação a sua velocidade de espalhamento sobre a membrana Nafion 115, sendo classificado como 1° o solvente que se espalhou em menor intervalo de tempo.

Tabela 5 – Classificação de solventes e de soluções de Nafion quanto à velocidade de espalhamento quando aplicados sobre a membrana Nafion 115.

Solvente	Ordem de espalhamento sobre a membrana a 25 °C	Ordem de espalhamento sobre a membrana a 120 °C
2EEA	1°	1°
H ₂ O _{up}	2°	4°
Etileno glicol	3°	3°
Metanol	4°	2°
Solução de Nafion D520	5°	5°
Solução de Nafion SE10072	6°	6°

Com base nos dados da Tabela 5 pode-se concluir que um maior espalhamento sobre a membrana é um fator importantíssimo na seleção de um solvente para a TPCC,

uma vez que o 2EEA, solvente da TPCC T1, apresentou o maior espalhamento em ambas as temperaturas estudadas. Na Tabela 6 é apresentada a classificação de solventes e soluções de Nafion quanto à ordem de evaporação quando aplicados sobre a membrana, sendo classificado como 1° o que evaporou em menor intervalo de tempo.

Tabela 6 - Classificação de solventes e de soluções de Nafion quanto à ordem de evaporação quando aplicados sobre a membrana Nafion 115.

Solvente	Ordem de evaporação dos solventes a 25 °C	Ordem de evaporação dos solventes a 120 °C
2EEA	3°	3°
H2Oup	4°	4°
etileno glicol	6°	5°
metanol	1°	1°
D520	2°	2°
SE10072	5°	6°

Com base nos dados da Tabela 6 pode-se concluir que a solução D520 é mais volátil nas condições de impressão que o 2EEA. Este fato explica porque trabalhos anteriores realizados no IPEN^[14] atribuíram ao uso do 2EEA na TPCC uma maior facilidade de impressão (printabilidade), já que a evaporação dos solventes na tinta demandaria um pouco mais de tempo.

Considerando-se os dados da Tabela 6, que mostram que o etileno glicol e a solução SE10072 se revezam (em função da temperatura), na posição de solventes com maior tempo de evaporação, e os dados da Tabela 5, que mostram que o etileno glicol é terceiro melhor solvente a se espalhar sobre a membrana Nafion nas temperaturas consideradas, ficando atrás apenas do metanol (que evaporação mais rápido que o 2EEA na temperatura de impressão da membrana), em função dos resultados em relação à membrana Nafion o uso do etileno glicol tornou-se promissor em substituição ao 2EEA na formulação de uma TPCC, sendo necessários estudos relacionados aos demais materiais e processos para confirmar sua seleção como solvente.

5.1.3 Determinação da matriz de impressão.

Após a realização de ensaios de resistência ao atrito e de parâmetros de solubilidade pelo método de imersão em solventes, foi selecionada a Resina “Dual Film AG” para uso na delimitação da área geométrica das matrizes de impressão a tela para uso com a TPCC. Foi verificado que o isopropanol e as soluções de Nafion promovem dissolução das outras resinas avaliadas. A primeira matriz de impressão preparada com a resina selecionada apresentou duração de 1,5 anos ao uso em laboratório, a usada anteriormente degradava após poucas horas de uso.

O volume interno da matriz de impressão foi calculado para alguns tecidos de Nylon monofilamento disponíveis comercialmente. Na Tabela 7 são apresentados os volumes internos em bilhões de micrômetros cúbicos por centímetros quadrados (BCM.cm^{-2}) dos tecidos de Nylon monofilamento disponíveis comercialmente para preparo da matriz de impressão a tela. Os volumes são apresentados em função da lineatura (l.cm^{-1}) dos tecidos estudados, ou seja, em função do número de linhas (fios) por centímetro de tecido.

Tabela 7 – Volume interno dos tecidos estudados.

Lineatura (l.cm^{-1})	Volume (BCM.cm^{-2})
15	27,21
32	12,60
50	7,17
77	5,24
120	2,24

Com base nos dados da Tabela 7 foi selecionada a tela de 50 l.cm^{-1} para a aplicação da TPCC em apenas uma etapa de impressão, isso porque o tecido utilizado anteriormente nas matrizes de impressão do IPEN eram de 120 l.cm^{-1} , ou seja, tinham volume 3,2 vezes menor e havia a necessidade de 3 a 6 etapas de impressão para o preparo de ânodos e cátodos.

Após o estudo de variáveis de impressão, utilizando tela de 50 l.cm^{-1} , foi obtida a aplicação da TPCC T1 correspondente à $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt.cm}^{-2}}$ em ânodos e à $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt.cm}^{-2}}$ em

cátodos, com a mesma matriz de impressão, em apenas uma etapa de aplicação por eletrodo.

5.2 DETERMINAÇÃO DE VARIÁVEIS DE IMPRESSÃO

A velocidade de impressão altera significativamente a transferência de TPCC por impressão a tela. Na Figura 17 é apresentado o aumento percentual da massa de tinta transferida em função da redução da velocidade de impressão. Foi utilizada matriz de impressão co tela de 50 l.cm^{-1} e pressão de 1,6 bar.

Figura 17 – Aumento da massa transferida em função da redução da velocidade de impressão entre 110 e 10 mm.min.⁻¹..

Por meio dos dados da Figura 17 foi observado que reduzir a velocidade de impressão causa aumento significativo da carga de tinta transferida pelo processo de impressão a tela, sendo a redução de velocidade até 50 mm.s^{-1} o limite de aumento de carga abaixo do qual não ocorre mais aumento (para tintas com características semelhantes à avaliada). Uma vez que foi utilizada a mesma TPCC em todos os experimentos, o aumento de massa verificado corresponde a um aumento do volume de TPCC aplicada.

Assim, a redução da velocidade mostrou-se um recurso adequado para o depósito das massas de $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ para cátodos e $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ para ânodos com a mesma matriz de impressão, uma vez que altera, significativamente, o volume de tinta aplicado, cabendo ao teor de sólidos em massa na formulação da TPCC e a pressão de impressão os demais ajustes necessários para a aplicação das referidas cargas em cátodos e ânodos.

A pressão de impressão apresentou um comportamento não linear e altamente influenciado pela viscosidade, teor de sólidos e tensão superficial das TPCCs e ainda pela tensão superficial do substrato de impressão utilizado, o que impossibilitou a obtenção de informações sistemáticas sobre a influência dessa variável. No entanto, pode-se afirmar que o aumento da pressão de impressão aumenta a carga de tinta transferida até pressões de 2 bar, que valores entre 0,8 e 1,8 bar são adequados para a impressão de eletrodos por impressão a tela nas condições estudadas e que foi verificada a ocorrência de falhas de impressão a pressões abaixo de 0,5 bar. Os MEAs 1, 2, 3 e 4 foram preparados com massas de 0,4 e $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ depositada em ânodos e cátodos (respectivamente) em apenas uma etapa de aplicação por eletrodo.

5.3 ESCOLHA DO SUBSTRATO DE IMPRESSÃO.

Como foi verificado nos primeiros experimentos, quando era utilizada a tela de 120 l.cm^{-1} eram necessárias de 3 a 7 etapas de impressão para a produção de cada eletrodo. Após o ajuste do volume da tela, com uso da TPCC T1 foram obtidos os MEAs 1 e 2 por meio da aplicação da TPCC sobre membrana com apenas uma aplicação por eletrodo. Mesmo assim, foi verificado que a aplicação da TPCC sobre membrana Nafion por impressão a tela é problemática em função do grande ganho de massa e das variações dimensionais e deformações que ocorrem nas etapas desse processo. Foi constatado que a variação de massa da membrana por perda e absorção de umidade chegava a 59 mg para membranas de 100 cm^2 (as utilizadas para impressão de MEAs de 25 cm^2), o que corresponde a 77 % da massa de camada catalisadora a ser aplicada em ânodos e a 51 % da que deveria ser aplicada em cátodos. Assim, conclui-se que apesar de existirem padrões de trabalho e metodologias de pesagem que reduzem essa margem de erro, o controle do depósito da TPCC sobre membrana não deve ser feito por diferença de massa.

5.3.1 Impressão sobre a camada difusora de gases.

Uma vez que a impressão sobre a membrana expõe a mesma a ciclos térmicos, e a deformações por perda de umidade e por tensionamentos (realizados para que a membrana recupere sua dimensão original a fim de se realizar a impressão de cátodo e ânodo à registro), e que o controle da massa depositada na membrana é fortemente influenciado pela absorção de umidade do ar. Decidiu-se estudar a aplicação da camada catalisadora sobre a camada difusora de gases com a TPCC T1. Foi verificado experimentalmente que o tecido de carbono não apresenta variação de massa em função da temperatura ou umidade, o que pode ser atribuído aos 30 % de PTFE em massa que o GDL utilizado possui em sua estrutura. O que contribui para o controle da massa aplicada, além de permitir o preparo de eletrodos de variadas dimensões, inclusive dimensões múltiplas a do MEA a ser produzido, sendo necessário apenas um corte para obtenção do eletrodo no tamanho adequado para o preparo de cada MEA.

O processo de impressão transcorreu sem nenhuma dificuldade e tem o benefício implícito de preservar a membrana polimérica de deformações e ciclos térmicos até a etapa de prensagem do MEA. Foram preparados os MEAs 3 e 4 por aplicação da TPCC T1 sobre GDL em apenas uma etapa de impressão por eletrodo. De modo que, os MEAs de 1 a 4 foram impressos com a TPCC T1, cujo solvente é o 2EEA, em apenas uma etapa de aplicação por eletrodo a fim de que seus desempenhos fossem comparados. Na Figura 18 são apresentadas as curvas de polarização dos MEAs 1, 2, 3 e 4, que tiveram a aplicação da camada catalisadora (CC) sobre membrana e sobre GDL.

Figura 18 – Comparação entre a aplicação da camada catalisadora sobre membrana Nafion 115 e tecido de carbono. Em ambos os casos foi feita a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm⁻² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Com base nos dados da Figura 18 conclui-se que ambos os processos apresentam resultados semelhantes no potencial de operação de célula (0,6 V). Também conclui-se que os MEAs produzidos por ambos os processos podem apresentar variação de desempenho na região da curva de polarização onde o transporte de massa é a etapa limitante do processo, o que pode ser atribuído à problemas ou variações no processo de prensagem, os quais podem comprometer a microestrutura da camada aplicada.

5.4 SUBSTITUIÇÃO DO SOLVENTE DA TPCC

A substituição do solvente 2EEA, utilizado na TPCC T1, foi objeto de estudo devido ao seu baixo tempo de secagem, alta toxicidade e alto custo. Com base no estado da técnica, na viscosidade, na temperatura de ebulição, nos estudos de espalhamento e tempo de evaporação (Tabelas 5 e 6) e em sua baixa pressão de vapor, o etileno glicol, após experimentos, mostrou-se adequado não somente como solvente substituto ao 2EAA, mas

também como veículo da TPCC T2, que passou a apresentar estabilidade a temperatura ambiente, devido ao fato desse veículo não apresentar perda de massa por evaporação a temperatura ambiente.

Foi verificado que o etileno glicol apresenta um ganho de 0,44 % em massa por hora quando exposto ao ambiente, o que foi atribuído a absorção de umidade do ambiente. Assim, mediante correto armazenamento, a TPCC T2 apresentou estabilidade, garantindo a reprodutibilidade do processo e eliminando o problema de entupindo da matriz de impressão (que ocorria como consequência do baixo tempo de evaporação do 2EEA^[14]). Outro benefício obtido foi à redução de custo com o uso desses solventes, e ainda a economia de matéria-prima que deixou de ser desperdiçadas nas limpezas da matriz de impressão, uma vez que a TPCC T2 não seca na tela, causando seu entupimento.

Nos experimentos para avaliação do etileno glicol como solvente foi verificado que ele não entra em combustão quando em contato com o eletrocatalisador e é eliminado dos eletrodos na etapa de secagem da tinta em estufa (não saturada) a 120 °C por 20 minutos. Podendo, entretanto, restarem ppms desse solvente adsorvido aos sítios ativos dos eletrocatalisadores, efeito que foi verificado^[14] com o uso do 2EEA.

Após a substituição do 2EEA (T1) por etileno glicol (T2) foram preparados os MEAs 5, 6, 7 e 8 com esta nova formulação. Na Figura 19 é apresentada a comparação de desempenho entre os eletrodos impressos sobre GDL com a TPCC T1 e com a TPCC T2.

Figura 19 – Desempenho de MEAs produzidos a partir de eletrodos impressos sobre camada difusora de gases (GDL), com as TPCCs T1 e T2. Em todos os casos foi feita a aplicação de $0,4$ e $0,6 \text{ mg}_{Pt}.cm^{-2}$ em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm^{-2} a $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$, alimentada com hidrogênio a $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e oxigênio a $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Com base na Figura 19 pode-se concluir que a substituição do solvente é bastante benéfica ao desempenho dos MEAs produzidos. Na impressão dos eletrodos para os MEAs 5, 6, 7 e 8 foi utilizada a mesma matriz de impressão utilizada para o preparo dos eletrodos/MEAs 1, 2, 3 e 4, no entanto, não foi possível a deposição das cargas de cátodo e ânodo em apenas uma etapa de aplicação por eletrodo como vinha ocorrendo com a TPCC T1. Tal fato foi atribuído a ocorrência de repulsão verificada entre a tinta e a GDL. Analisando-se a Figura 19, pode-se notar que o MEA 6, produzido com a T2, apresentou desempenho semelhante ao dos MEAs produzidos com a T1, o que já é um ótimo resultado em função das vantagens que essa TPCC oferece em relação a reprodutibilidade e custo do processo. No entanto, o MEA 5, também impresso com a T2, apresentou um desempenho bastante superior ao dos outros MEAs. A explicação para esse resultado pode estar relacionada ao fato de seu cátodo ter sido produzido em 4 etapas de impressão, contra 6 etapas que foram necessárias para a impressão do cátodo do MEA 6. Na Figura 20 é

apresentada uma micrografia do MEA 6, na qual podem ser observadas, na região central da figura, trincas ao longo da na camada catalisadora.

Figura 20 – Micrografia eletrônica de varredura do MEA 6.

Acredita-se que as trincas, ou descontinuidades, observadas na camada catalisadora do MEA 6 tenham sido causadas pelo excesso de repetições do processo de impressão e que sejam responsáveis pelo desempenho inferior dele em relação ao MEA 5. Não foi possível a obtenção de micrografias do MEA 5, mas descontinuidades resultam em perda de condutividade elétrica, o que resulta em queda no desempenho de qualquer eletrodo.

5.5 FORMA DE ARMAZENAMENTO DOS MEAS

Na Figura 21 é apresentado o desempenho do MEAs 5, 7 e 8 todos produzidos com a TPCC T2, em função da forma de armazenamento/pré-hidratação recebida pela membrana.

Figura 21 – Comparação entre o desempenho de MEAs armazenados em ambiente umedecido (hidratação da membrana) e MEAs armazenados em célula, com torque de 3 N.m. Os MEAs 5, 7 e 8 foram produzidos com a TPCC T2, os cátodos foram preparados com 4, 4 e 3 etapas de impressão, respectivamente, e todos os ânodos foram preparados com 3 etapas de impressão. Todos os MEAs receberam a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Com base na Figura 21 conclui-se que a pré-hidratação da membrana após prensagem não interfere significativamente no desempenho de MEAs no potencial de operação de célula. Entretanto, este procedimento é aconselhado para que, mediante o ganho de umidade, a membrana recupere suas dimensões originais, evitando o descolamento dos eletrodos. Entretanto, foi verificado que o armazenamento dos MEAs em célula inibiu a ocorrência de descolamento dos eletrodos, mesmo na ausência de umidificação da membrana.

5.6 AJUSTES NO PROCESSO DE IMPRESSÃO

A partir da percepção de que a impressão de eletrodos realizada com a TPCC T2 em menos etapas poderia resultar em eletrodos com desempenhos superiores, foram

preparados eletrodos com tela de 32 l.cm^{-1} . Neles, a impressão da camada catalisadora com a TPCC T2 foi possível em apenas uma etapa de aplicação por eletrodo. Na Figura 22 é apresentada a comparação entre eletrodos produzidos com TPCC T2 por uma e por várias etapas de impressão.

Figura 22 – Comparação entre o desempenho de MEAs preparados com eletrodos produzidos por telas de 50 l.cm^{-1} e 32 l.cm^{-1} , em diferente números de repetições do processo de aplicação da camada catalisadora, mas todos com a aplicação de $0,4$ e $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm^2 a 75°C , alimentada com hidrogênio a 90°C e oxigênio a 85°C , ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Com base nos dados da Figura 22 conclui-se que imprimir com tela de 32 l.cm^{-1} prejudica o desempenho dos MEAs, e que MEAs produzidos com eletrodos impressos com tela de 50 l.cm^{-1} (Figura 19) tem seu desempenho influenciado pelo número de etapas de impressão realizadas. Ambas as situações indicam que a microestrutura da camada catalisadora é alterada de forma significativa em função do processo utilizado. Durante a impressão foi verificado que a GDL (tecido de carbono com 30 % de PTFE) apresentava grande repulsão pela TPCC T2, o que tornou evidente a necessidade de um estudo/ajuste da tensão superficial da TPCC T2.

5.6.1 Estudo de tensão superficial

A determinação da tensão superficial das soluções de Nafion foi feita com o intuito de avaliar a capacidade das mesmas em molhar superfícies e as consequências desta maior ou menor molhabilidade. Na Figura 23 são apresentadas as tensões superficiais das soluções de Nafion D520 e SE10072 em função da concentração de solventes presentes.

Figura 23 – Tensão superficial das soluções de Nafion D520 e SE10072 em função das concentrações de solventes a 25 °C.

Com base nos dados da Figura 23 conclui-se que uma TPCC preparada a partir da solução D520 tem possibilidade de molhar a membrana durante a impressão e a SE10072 não. No entanto, a tensão superficial de outros solventes quando adicionados interferem nesse resultado, servindo até mesmo para ajustar a TPCC para aplicação sobre a GDL. Na Tabela 8 são apresentados os valores de tensão superficial de alguns solventes estudados para essa finalidade.

Tabela 8 – Valores de tensão superficial de alguns solventes estudados

Solvente	Tensão superficial (d.cm ⁻¹)
n-Hexano	18,8
Etanol	26,8
1-Heptanol	27,6
2EEA	31,9
Etileno Glicol	43,0
H ₂ O _{up}	71,5

A tensão superficial da membrana Nafion 115 e do tecido de carbono foram determinados pelo método do molhamento das superfícies, obtendo-se valores de 42,0 d.cm⁻¹ para o Nafion e 32,5 d.cm⁻¹ para o tecido de carbono utilizado como GDL.

Com base nessas informações, experimentos levaram a obtenção da TPCC T3, na qual a adição de 5,45 % de 1-heptanol (em massa) ao veículo mostrou-se suficiente para tornar a tensão superficial da tinta adequada ao processo de impressão. Foi verificado que a GDL e a membrana não apresentam repulsão à TPCC T3, o que é importante em relação à redução de tempo/custo do processo de produção. Com a TPCC T3 foram produzidos os MEAs de 12 a 19, a partir de eletrodos preparados em apenas uma etapa de aplicação com a tela de 50 l.cm⁻¹.

Os MEAs 12 a 18 foram destinados ao estudo da influencia do tempo de ativação e de tratamentos químicos no desempenho de eletrodos, os quais são apresentados a seguir. Porém o MEA 19 foi impresso com a TPCC T3 em apenas uma etapa de impressão e avaliado nas condições dos melhores MEAs preparados com cada formulação de TPCC. Na Figura 24 são apresentadas as curvas de polarização dos melhores MEAs produzidos com as TPCCs T1, T2 e T3.

Figura 24 – Comparação entre os MEAs produzidos com as tintas T1, T2 e T3. Em todos os casos foi feita a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Com base na Figura 24 conclui-se que MEAs preparados com a TPCC T3 se equiparam aos melhores desempenhos obtidos na faixa de potencial de operação de célula (0,6 V). O MEA 19 apresentou densidade de corrente de 713 mA.cm⁻² a 0,6 V, desempenho semelhante ao do MEA 8 (703 mA.cm⁻²) estando bastante acima dos MEAs 7 e 4 (672 e 528 mA.cm⁻², respectivamente). Quanto a densidade de potência a 0,6 V, os desempenhos obtidos foram 319, 403, 420 e 428 mW.cm⁻² para os MEAs 4, 7, 8 e 19, preparados com T1, T2, T2 e T3, respectivamente. Na figura 24 também pode ser visto que a potência máxima dos MEAs 7 e 8 são maiores que a do MEA 19 (T3). No entanto, o pico de potência máxima fica deslocado do potencial prático de operação de célula. Assim, conclui-se que com o uso da TPCC T3 foi obtido um pequeno ganho de desempenho em relação aos MEAs produzidos com as outras tintas, com a vantagem do preparo dos eletrodos ter sido realizado em apenas uma etapa de impressão, fato que proporciona reprodutibilidade e redução de tempo ao processo, contribuindo para a redução de custos hora máquina/hora homem em uma aplicação industrial.

Analisando-se as curvas de polarização da Figura 24 a altos potenciais, pode ser visto que o MEA 19 apresenta desempenhos superiores aos demais, havendo uma perda considerável próximo ao potencial de 0,7 V e também pode ser observado que, na região de altas correntes (baixos potenciais) o MEA 19 apresentou desempenho inferior ao dos MEAs 7 e 8, em ambos os casos, esses resultados podem estar relacionados com a microestrutura formada pela diferença no método de impressão dos eletrodos, o que explicaria a redução de desempenho exatamente na região onde o transporte de massa é a etapa limitante da reação de célula, uma vez que eletrodos produzidos por meio de várias etapas de impressão tendem a ter estrutura mais porosa. Outra possível explicação é que o processo de prensagem tenha que ser reajustado para a obtenção de melhores resultados com eletrodos produzidos com a nova formulação da TPCC (T3). Na Figura 25 são apresentadas as micrografias dos MEAs 8 e 19.

Figura 25 – Micrografias de: (a) MEA e (b) MEA 19, produzidos respectivamente com as tintas precursoras da camada catalisadora T2 e T3.

Nas micrografias dos MEAs 8 e 19 apresentadas na Figura 25 pode ser observado que houve maior penetração e aderência da T3 à GDL do MEA 19 do que da T2 à GDL do MEA 8, o que, junto com a constatação de que a transferência de massa foi

realizada de modo adequado, permite concluir que o ajuste de tensão superficial foi satisfatório.

A maior penetração da T3 no tecido de carbono pode ser considerada uma forma de aumentar a interface trifásica, o que teoricamente contribui para o aumento de desempenho de MEAs. No entanto, a distribuição/espalhamento do eletrocatalisador e ionômeros de Nafion ao longo da espessura do tecido de carbono pode ter ocasionado descontinuidades no transporte protônico resultando na inibição de um melhor desempenho a altas correntes.

O fato da TPCC T3 ter penetrado no tecido de carbono também pode ter criado uma barreira ao fluxo de gases, o que pode não ter interferido no desempenho do MEA 19 na faixa de potencial de operação, devido ao fato do transporte de massa não ser a etapa limitante da reação de célula nesse potencial, mas pode ter-se tornado significativo com a redução de potencial e aumento de corrente, quando o transporte de massa passou a ser o efeito predominante na cinética da reação.

5.7 ESTUDOS DE ATIVAÇÃO DOS MEAs

Trabalhos anteriores realizados no IPEN com a TPCC T1 atribuíam à ativação prolongada ou a tratamentos químicos a total eliminação de resíduos dos processos de aplicação da camada catalisadora nos MEAs. Os MEAs de 11 a 18 foram preparados com a TPCC T3 e avaliados em célula unitária com uso de água deionizada, devido à falta momentânea da água ultra-pura. A comparação entre eles foi feita para se saber qual o efeito de ativação prolongada e qual o efeito de tratamentos químicos no desempenho dos eletrodos/MEAs produzidos com a TPCC T3. Primeiramente, foi avaliado o efeito da ativação prolongada no MEA 11, o qual, sem passar por nenhum tratamento químico, foi avaliado em célula unitária após ser ativado por 3,5 horas e, em um outro momento, para comparação, após ser ativado por 24 horas (8 horas durante 3 dias). Na Figura 26 são apresentadas as curvas de polarização obtidas após 3,5 e 24 horas de ativação do MEA 11.

Figura 26 – Desempenho do MEA 11 com aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² ânodos e cátodo, respectivamente, após 3,5 e após 24 horas de ativação. Em ambos os casos foi feita avaliação em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Com base na Figura 26 conclui-se que o tempo de ativação não interfere do desempenho de MEAs produzidos com a TPCC T3, o que é bastante significativo em relação à redução de custo de processo, uma vez que a ativação de MEAs envolve o custo hora de equipamentos e de profissionais, além de gastos de combustível e oxidante. Foi verificado que após um período de 2 a 3 horas de ativação o MEA já apresentou seu desempenho máximo, o que indica que, se havia contaminação dos eletrodos por resíduos do veículo da TPCC T3, esses foram eletro-oxidados com pouco tempo de operação em célula unitária.

Uma vez que diversos trabalhos^[14,21,22,27] relatam que tratamentos químicos melhoram o desempenho de MEAs, foi realizado um estudo para verificar se esse fato é válido para a TPCC T3. Eletrodos foram tratados sobre as condições mais indicadas na literatura antes e após a prensagem dos MEAs. Na Figura 26 é apresentada a comparação de desempenho entre os MEAs que tiveram seus eletrodos tratados antes da prensagem nas diversas condições estudadas.

Figura 27 – Comparação entre os MEAs que tiveram seus eletrodos tratados antes da prensagem e o padrão sem tratamento. Em todos os experimentos foi feita a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm⁻² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Com base na Figura 27 concluiu-se que o tratamento químico em eletrodos antes da prensagem não melhora o desempenho de MEAs preparados com a TPCC T3. Conclui-se também que a etapa de banho em peróxido de hidrogênio não causa nenhuma alteração ao desempenho dos eletrodos, e que o banho em ácido sulfúrico, precedido ou não pelo banho em peróxido de hidrogênio, não exerce qualquer benefício ao desempenho dos eletrodos. Finalmente, conclui-se que o banho em ácido nítrico não interfere, significativamente, no desempenho dos eletrodos, tendo sido verificado apenas um pequeno aumento de desempenho a baixos potenciais, os quais não têm relevância para fins de aplicação prática e podem ter ocorrido em função de outros fatores.

Após a realização desses ensaios, devido à perda de desempenho observada nos MEAs submetidos aos tratamentos químicos (principalmente com ácido sulfúrico) em relação ao padrão, considerou-se a possibilidade de terem ocorrido desprendimentos de camada catalisadora dos eletrodos durante os banhos realizados, para verificar essa hipótese foram realizados experimentos preparando MEAs sem a realização de tratamentos

químicos e submetendo-se esses MEAs aos tratamentos após prensagem, tendo sido realizados testes em célula unitária antes e após os tratamentos químicos. Na Figura 28 é apresentado o desempenho do MEA 17 antes e após o tratamento com ácido nítrico, as curvas de polarização foram obtidas após 3,5 horas de ativação.

Figura 28 – Desempenho do MEA 17 com aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente, antes e após tratamento com HNO₃. Em ambos os experimentos foi feita avaliação em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Por meio da Figura 28 conclui-se que o tratamento em HNO₃ não aumenta o desempenho de MEAs preparados com a TPCC T3. Na Figura 29 é apresentado o desempenho do MEA 18 antes e após o tratamento com ácido sulfúrico.

Figura 29 – Desempenho do MEA 18 com aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente, antes e após o tratamento com ácido sulfúrico. Em ambos os casos foi feita avaliação em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Observando-se a Figura 29 conclui-se que o tratamento em solução de ácido sulfúrico de MEAs preparados com a TPCC T3 não interfere no desempenho dos mesmos em célula unitária. Assim, com base nas Figuras 25, 26, 27 e 28, conclui-se que o processo de ativação dos MEAs produzidos com a TPCC T3 por 3,5 horas com fluxo de hidrogênio a 90 °C, oxigênio a 80 °C e a célula unitária a 75 °C é suficiente para a retirada de todos os resíduos do solvente/veículo remanescente do processo de aplicação da camada catalisadora em eletrodos.

5.8 AUMENTO DA INTERFACE TRIFÁSICA

Com o objetivo de incrementar ainda mais o desempenho dos eletrodos foram buscadas formas de aumentar sua inerente interface trifásica, sem aumentar a carga de platina aplicada aos mesmos, nem aumentar significativamente o custo com materiais e métodos. Uma primeira tentativa realizada foi à aplicação da camada catalisadora do cátodo em ambos os lados do GDL. Uma vez que a TPCC T3 penetra no tecido de

carbono, buscando-se criar uma maior distribuição da mesma ao longo da espessura do tecido. O MEA 12 foi preparado com aplicação da carga de TPCC T3 equivalente a $0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ em cada lado da GDL do cátodo, resultando na carga total de $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$. Na Figura 30 é apresentado o desempenho do MEA 12 comparado com o MEA 11 que foi produzido com a mesma tinta aplicando-se toda a camada catalisadora em apenas um lado da GDL, com a mesma carga de platina.

Figura 30 – Estudo de distribuição da camada catalisadora em ambos os lados do cátodo. Em ambos os casos foi feita a aplicação de $0,4$ e $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm^2 a 75°C , alimentada com hidrogênio a 90°C e oxigênio a 85°C , ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Por meio da Figura 30 conclui-se que a aplicação da camada catalisadora em ambos os lados do cátodo não contribuiu para o aumento de desempenho de MEAs.

5.8.1 Aumento da interface trifásica por aditivação da tinta precursora

Uma segunda tentativa de aumentar a interface trifásica dos MEAs foi feita com a adição de outros materiais a TPCC T3. Primeiramente, estudou-se o uso de aditivos formadores de poros e em seguida estudou-se a adição de carbono a estrutura.

A TPCC T3 foi modificada com a adição de formadores de poros dando origem a TPCC T4, nela o teor de formador de poros seguiu o melhor resultado já obtido no grupo do CCCH^[53]. Foi adicionado 40% em massa de carbonato de lítio e 20 % de oxalato de amônio (em relação à massa da camada catalisadora seca). Outra tinta (TPCC T5) foi preparada com esses reagentes seguindo as mesmas quantidades, porém o conteúdo de ionômeros de Nafion foi aumentado proporcionalmente à massa de sólidos para manter o teor de 35 % em relação à massa total a ser aplicada. Esse estudo foi realizado com o a finalidade de verificar se a proporção de Nafion adicionada ao eletrodo deve seguir a massa de eletrocatalisador ou a massa total de sólidos adicionada. O processo de aplicação foi feito em 2 etapas, devido ao maior teor de sólidos, e ocorreu sem nenhum imprevisto. Já a etapa de prensagem dos MEAs mostrou-se problemática, pois os eletrodos soltavam grande quantidade de formadores de poros na membrana e isso impedia à aderência dos eletrodos à membrana Nafion 115. Esse fato pode ter ocorrido devido a uma possível migração de grande quantidade de formadores de poros para a superfície da camada catalisadora após a impressão do eletrodo, uma vez que as tintas formuladas têm grande volume de veículo, fato que permitiu mobilidade de partículas antes da completa secagem e evaporação deste. Após uma sequência de lavagens com água, ácido nítrico e água, o processo de prensagem pode ser realizado sem maiores dificuldades. No entanto, parte do material do eletrodo deve ter sido retirado por meio das etapas de lavagem (juntamente com os formadores de poros), uma vez que houve acentuado escurecimento da primeira água de lavagem.

Após a avaliação dos MEAs contendo as TPCC T4 e T5 e como os resultados obtidos não foram satisfatório, ambos os MEAs foram submetidos a tratamentos químicos, com ácido sulfúrico e com ácido nítrico, com o intuito de verificar-se qual procedimento seria mais eficiente na eliminação de possíveis resíduos dos formadores de poros nos eletrodos, entendendo-se que esses seriam responsáveis pela perda de desempenho observada. Na Figura 31 é apresentado o desempenho dos MEAs preparados com as TPCC T4 e T5 em comparação com o MEA 19 (T3).

Figura 31 – Avaliação de MEAs sem aditivação da camada catalisadora (T3); com adição de formadores de poros 40 % em massa de LiCO_3 (carbonato de lítio) e de 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ em relação à soma das massas de ionômero de Nafion e eletrocatalisador (T4); com adição de formadores de poros 40 % em massa de LiCO_3 (carbonato de lítio) e de 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ em relação à soma das massas de ionômero de Nafion e eletrocatalisador e aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total de sólidos (T5); Ambos (MEA 21 e MEA 22) avaliados antes e após lavagem em solução de H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ a 80 °C e com HNO_3 0,72 mol.L⁻¹ a 25 °C respectivamente. Todos os MEAs foram preparados com a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente, avaliados em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Por meio da Figura 31 conclui-se que a adição de formadores de poros não trouxe benefício ao desempenho dos MEAs preparados. Também foi verificado que o tratamento com ácidos não beneficiou o desempenho dos MEAs, tendo sido indiferente no desempenho do MEA 21 e prejudicial ao desempenho do MEA 22, no qual a perda de desempenho diante do tratamento ácido pode ser atribuída à um maior recobrimento do eletrocatalisador pelo excesso de Nafion, dificultando o acesso dos gases reagentes aos sítios de platina. Esse possível maior recobrimento pode ter ocorrido em função da mobilidade que os ionômeros provavelmente adquirem em ambiente ácido. Na Figura 32 é apresentada a micrografia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de um eletrodo preparado sem formadores de poros (TPCC T3). Na Figura 33 é apresentada a MEV da

superfície de um eletrodo preparado com formadores de poros sem aumento da quantidade de Nafion (TPCC T4) e na Figura 34 é apresentada a MEV da superfície de um eletrodo preparado com formadores de poros e com o aumento proporcional da quantidade de Nafion (TPCC T5).

Figura 32 – Micrografia de eletrodo preparados com tinta precursora da camada catalisadora sem formador de poros (T3).

Figura 33 – Micrografia de eletrodo preparado com tinta precursora da camada catalisadora contendo aditivos formadores de poros (40 % em massa de LiCO₃ e 20 % em massa de (NH₄)₂C₂O₄ e relação ao total de sólidos, Nafion + eletrocatalisador).

Figura 34 – Micrografia de eletrodo preparado com tinta precursora da camada catalisadora contendo aditivos formadores de poros (40 % em massa de LiCO_3 e 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ e relação ao total de sólidos, Nafion + eletrocatalisador) e com aumento da quantidade de ionômeros de Nafion mantendo a proporção entre sólidos e Nafion em 65 : 35.

Com base nas Figuras 32, 33 e 34, conclui-se que a adição de formadores de poros não causou aumento significativo na porosidade dos eletrodos. A diferença entre os eletrodos das Figuras 32 e 33 consiste somente na presença de alguns poros maiores e de uma topografia um pouco mais irregular no eletrodo da Figura 33, o que não contribuiu para o aumento desejado da interface trifásica, mas pode ter provocado fraturas ao longo da camada catalisadora no momento da prensagem dos eletrodos, o que explicaria a queda observada no desempenho no MEA 21. O tratamento ácido também não parece ter interferido no desempenho do MEA. A ausência de aumento no desempenho, juntamente com a obtenção de uma microestrutura praticamente igual à obtida sem o uso de formadores de poros, reforça a tese de que os formadores de poros utilizados migraram para a superfície do eletrodo antes que ocorresse a secagem da TPCC T4 e foram removidos nas lavagens realizadas antes da prensagem.

Na Figura 34 podem ser observados pontos de descontinuidade e outros pontos, nos quais é perceptível a formação de esferas claras, o que pode ser atribuído ao excesso de Nafion aplicado à esse eletrodo, em relação ao eletrodo da Figura 33. Os eletrodos com teor de Nafion aumentado proporcionalmente a adição de formadores de poros não

apresentaram desprendimento de material na etapa de lavagem (água, ácido, água) antes da prensagem dos MEAs, podendo-se concluir que a maior quantidade de Nafion fixou os formadores de poros à estrutura da camada catalisadora e também bloqueou os sítios ativos do eletrocatalisador, como discutido anteriormente. Com base na Figura 33 e 34 e no discutido até o momento, conclui-se que no estudo de adição de formadores de poros nos eletrodos, a variação do teor de Nafion em relação ao teor de sólidos totais são parâmetros importantes a ser considerados em futuros estudos mais aprofundados.

Ainda em relação aos formadores de poros, nos experimentos prévios realizados no IPEN^[53], a camada catalisadora havia sido aplicada diretamente sobre a membrana, e por pulverização / *spray*, o que deve ter impedido o problema de prensagem, devido ao fato dos eletrodos serem tratados quimicamente para a retirada dos formadores de poros antes da prensagem. Sendo assim, conclui-se que novos estudos sobre formação de poros devem ser realizados, com outros agentes formadores de poros, para o processo de aplicação da camada catalisadora por impressão a tela, corroborando a necessidade de trabalhos futuros.

Ainda com a intenção de aumentar o desempenho de MEAs produzidos por impressão a tela, por meio do aumento da interface trifásica, decidiu-se estudar a adição de carbono hidrofóbico aos eletrodos. Acreditando-se que a adição de carbono causa aumento físico da interface trifásica ao inserir porosidade ao eletrodo em função da porosidade do carbono adicionado, com as vantagens de não introduzir descontinuidades na estrutura e de não necessitar de lavagens antes da prensagem, causando uma maior distribuição do eletrocatalisador.

O MEA 23 foi preparado com uma tinta (TPCC T6) que contém a adição de 50 % em massa de carbono hidrofóbico em relação à massa total de uma camada catalisadora feita com a TPCC T3. O MEA 24 foi preparado também com a adição de 50 % em massa de carbono em relação à massa total da TPCC T3, mas com aumento do teor de Nafion para manter sua concentração em 35 % em massa, em relação aos outros sólidos (eletrocatalisador + carbono), o que veio a ser a TPCC T7, preparada com o intuito de verificar se o teor de Nafion nos eletrodos deve ser proporcional a massa de eletrocatalisador ou a massa total de sólidos (eletrocatalisador + carbono). Na Figura 35 é apresentada a comparação entre o desempenho dos MEAs 19, 23 e 24, ou seja, T3, T6 e T7.

Figura 35 – Avaliação de MEAs sem aditivação da camada catalisadora (T3); com adição de 50 % em massa de carbono Vulcan XC72-R (T6); com adição de 50 % de carbono Vulcan XC72-R em relação ao total de sólidos (Nafion + Eletrocatalisador Pt/C) com aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total e sólidos (T7); Todos os MEAs foram preparados com a aplicação de 0,4 e 0,6 $\text{mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ em ânodos e cátodo, respectivamente, avaliados em célula de 25 cm^{-2} a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Analisando-se a Figura 35 pode-se concluir que a adição de carbono hidrofóbico não trouxe benefícios aos eletrodos impressos por impressão a tela, nas condições experimentais utilizadas. É importante notar que a altas correntes, onde ocorre maior formação de água, os desempenhos das curvas de polarização de MEAs com e sem adição de carbono hidrofóbico se equiparam, o que indica que a presença desse material impede uma adequada umidificação das membranas dos MEAs avaliados, prejudicando seu desempenho, e que esse efeito tenha sido reduzido a altas correntes com a presença da água proveniente da reação. Assim, tornou-se interessante realizar testes com a adição de carbono hidrofílico aos eletrodos. Neste contexto, foram preparados eletrodos com a adição de 50 % de carbono e de Nafion (TPCC T8) e eletrodos apenas com a adição de 50 % de carbono (TPCC T9), seguindo o padrão dos experimentos anteriores. Na Figura 36 são apresentados todos os resultados obtidos.

Figura 36 – Avaliação de MEAs sem aditivação da camada catalisadora (T3); com adição de 50 % em massa de carbono Vulcan XC72-R (T6); com adição de 50 % de carbono Vulcan XC72-R em relação ao total de sólidos (Nafion + Eletrocatalisador Pt/C) com aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total e sólidos (T7); com adição de 50 % de carbono Vulcan XC72 em relação ao total de sólidos (Nafion + Eletrocatalisador Pt/C) com aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total e sólidos (T8); e com adição de 50 % em massa de carbono Vulcan XC72 (T9). Todos os MEAs foram preparados com a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente, avaliados em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Com base nos dados da Figura 36 pode-se concluir que a adição de carbono hidrofílico ou hidrofóbico, com ou sem adição de Nafion, não contribui isoladamente para o aumento de desempenho dos MEAs preparados. No entanto, foi verificado que os MEAs que foram preparados com carbono e excesso de Nafion (T7 e T8) estavam encharcados após a avaliação. Assim, o baixo desempenho obtido pode ser decorrente desse excesso de água, que pode ter prejudicado o acesso dos gases aos canais de fluxo, o que resulta em baixos desempenhos. Já o MEA 26 pode ter apresentado desempenho reduzido devido a um possível desprendimento de eletrocatalisador do eletrodo, o qual provavelmente ocorreu, em função do alto teor dos sólidos (eletrocatalisador + carbono) em relação ao Nafion presente na camada catalisadora (76 : 23). Ainda é possível que o baixo desempenho obtido seja consequência de uma provável redução na condutividade

protônica das camadas catalisadoras, decorrente também da baixa concentração relativa de Nafion.

Na Figura 37 é apresentada uma comparação entre o efeito da adição de formadores de poros, de carbono hidrofóbico e de carbono hidrofílico, com e sem a conservação do teor de Nafion em 35 % nos eletrodos.

Figura 37 – Avaliação de MEAs sem aditivção da camada catalisadora (T3); com adição de formadores de poros 40 % em massa de LiCO_3 (carbonato de lítio) e de 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ em relação à soma das massas de ionômero de Nafion e eletrocatalisador (T4); com adição de formadores de poros 40 % em massa de LiCO_3 (carbonato de lítio) e de 20 % em massa de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ em relação à soma das massas de ionômero de Nafion e eletrocatalisador e aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total de sólidos (T5); Com adição de 50 % em massa de carbono Vulcan XC72-R (T6); com adição de 50 % de carbono Vulcan XC72-R em relação ao total de sólidos (Nafion + Eletrocatalisador Pt/C) com aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total e sólidos (T7); com adição de 50 % de carbono Vulcan XC72 em relação ao total de sólidos (Nafion + Eletrocatalisador Pt/C) com aumento do teor de Nafion (35 %) proporcional ao total e sólidos (T8); e com adição de 50 % em massa de carbono Vulcan XC72 (T9). Todos os MEAs foram preparados com a aplicação de 0,4 e 0,6 $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ em ânodos e cátodo, respectivamente, avaliados em célula de 25 cm^2 a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Observando-se a Figura 37 conclui-se que o processo desenvolvido com a TPCC T3 apresentou desempenho bastante superior ao obtido com o uso de aditivos.

Conclui-se ainda, que não foi possível o aumento de desempenho de MEAs por meio do aumento físico da interface trifásica. Entretanto, devem ser realizados estudos futuros sobre a concentração correta de Nafion em reação aos demais sólidos, além de estudos sobre a proporção entre os diferentes tipos de carbonos e estudos sobre a adição combinada de carbono, Nafion e formadores de poros. Todas essas possibilidades podem ser consideradas como sugestões para trabalhos futuros.

5.9 REDUÇÃO DA POLARIZAÇÃO POR QUEDA-ÔHMICA.

Com o objetivo de aumentar o desempenho dos MEAs produzidos por impressão a tela com a TPCC T3, a melhor formulação obtida, foi iniciado um estudo de redução da espessura da membrana Nafion utilizada. Inicialmente uma membrana Nafion 115 foi fixada em suporte metálico e submetida a um processo de secagem antes de ser utilizada no preparo de MEAs. Na Figura 38 é apresentada uma comparação entre o MEA 20, produzido com a membrana previamente estirada e o MEA 19, padrão para comparação.

Figura 38 – Comparação entre MEAs preparados com e sem o estiramento da membrana Nafion. Ambos preparados com a aplicação de 0,4 e 0,6 $mg_{Pt} \cdot cm^{-2}$ em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm^2 a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Com base na Figura 38 conclui-se que o estiramento da membrana Nafion aumenta discretamente o desempenho de MEAs na faixa de potencial de operação. Os 20 mA.cm⁻² obtido a 0,6 V correspondem a um acréscimo de apenas 2,8 % no desempenho obtido sem a realização deste processo. Devido ao baixo ganho de desempenho e ao fato do MEA 20 ter furado com menos de 8 horas de operação em célula unitária, a prática de estiramento da membrana foi abandonada, por entender-se que se trata de uma técnica que compromete a vida útil de MEAs. Sendo indicados estudos mais aprofundados a esse respeito.

5.10 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PRENSAGEM DE MEAs

Os padrões de prensagem para MEAs de 5 cm² utilizados no laboratório foram inicialmente utilizados como ponto de partida para a prensagem dos MEAs de 25 cm², 2 MEAs foram prensados a 125 °C com pressões de 245 kgf.cm⁻² por 2 minutos e descolaram. O processo foi repetido com pressões maiores até o não descolamento, chegando a uma pressão de 346 kgf.cm⁻² durante 7 minutos. No entanto, esses MEAs também descolaram após a operação em célula. Após esta fase inicial, foi adotada a pressão de 395 kgf.cm⁻² por 10 minutos a 125 °C como padrão de prensagem para os MEAs de 1 a 26. Sendo que nenhum MEA prensado nessas condições descolou, independente do tempo decorrido após seu preparo ou de estar montado em célula (sob pressão), ou apenas armazenado.

Os MEAs 27, 28 e 29 foram prensados a 130 °C. Foram avaliadas as pressões de 245 kgf.cm⁻² por 2 minutos, 395 kgf.cm⁻² por 10 minutos e 321 kgf.cm⁻² por 6 minutos, respectivamente. Nenhum desses MEAs descolou nem apresentou tendência de se contrair. No entanto, os desempenhos obtidos em célula ficaram bastante abaixo do obtido pelos MEAs 12 e 19, ambos prensados a 125 °C por 10 minutos com pressão de 395 kgf.cm⁻², como apresentado na Figura 39.

Figura 39 - Desempenhos de MEAs preparados por diversos processos de prensagem. Todos os MEAs foram preparados com a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 25 cm² a 75 °C, alimentada com hidrogênio a 90 °C e oxigênio a 85 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização na saída).

Embora o desempenho dos MEAs prensados acima da T_g do Nafion tenha sido inferior ao de outros MEAs, como observado na Figura 39, também foi observado o benefício do MEA não sofrer deformações por ganho ou perda de umidade, provavelmente em função do alívio de tensões que a membrana recebeu ao se ultrapassar a T_g, durante a prensagem. Sendo assim, o estudo mais detalhado de um tratamento térmico da membrana Nafion acima de sua temperatura de transição vítrea fica aqui como uma sugestão para trabalhos futuros, pois pode resultar na obtenção de uma modificação no comportamento da membrana que viabilize a aplicação da camada catalisadora diretamente sobre a mesma. Podendo-se concluir que a prensagem a 395 kgf.cm⁻² por 10 minutos a 125 °C foi a melhor condição obtida para a realização do processo de prensagem de MEAs.

5.11 CARACTERIZAÇÃO DA TINTA PRECURSORA DA CAMADA CATALISADORA

Nos experimentos realizados para determinação da viscosidade de uma tinta serigráfica comercial, T1 e T3, no viscosímetro Laray foi obtida a viscosidade da TPCC T3

e da tinta serigráfica comercial, não tendo sido possível a determinação da viscosidade da TPCC T1 por essa ter apresentado valores de viscosidade tão baixos que ficaram fora do intervalo de leitura do equipamento, o que é justificável devido ao fato do viscosímetro Laray ser um equipamento destinado a avaliação da viscosidade de tintas pastosas. No viscosímetro Brookfield também não foi possível caracterizar a tinta T1, pois houve grande variação dos valores obtidos, o que demonstrou que a técnica não foi adequada, ou ainda, que a TPCC T1 não apresentava características adequadas a uma tinta. Os valores de viscosidade determinados das tintas T3 e serigráfica são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Viscosidade de tinta serigráfica de estamparia e da melhor tinta precursora da camada catalisadora formulada (T3).

Tintas	Viscosidade (Poises)	Viscosidade (Pa.s)
Serigráfica	29,20	2,92
T3	27,54	2,75

Como pode ser observado na Tabela 9, a viscosidade da TPCC T3 é semelhante a da tinta serigráfica convencional, significando que esta característica está adequada ao processo de impressão a tela. Na Tabela 10 são apresentadas as massas específicas das TPCC T1, T2 e T3, o valor médio, os valores teóricos e o erro calculado.

Tabela 10 – Massa específica das tintas precursoras da camada catalisadora T1, T2 e T3.

Tinta (TPCC)	Valor experimental (g.cm ⁻³)	Valor teórico (g.cm ⁻³)	Erro (%)
T1	1,277	-----	-----
T2	1,262	1,306	3,37
T3	1,270	1,294	1,89

A massa específica teórica da TPCC T1 não pode ser determinada devido ao fato do solvente utilizado ter alta taxa de evaporação, não sendo possível determinar qual percentual do solvente 2EEA deveria estar presente na tinta após seu preparo.

O teor de sólidos em massa da TPCC T1, quando apresentava a consistência que era considerada adequada para o processo de impressão, foi determinado em 42,89 %.

A TPCC T2 apresenta consistência adequada ao processo de impressão quando o seu teor de sólidos está em 30,0 % e a TPCC T3 teve o seu teor de sólidos em massa pré-calculado em 33,16 %, com a finalidade de que a carga de platina desejada para ânodo e cátodo fosse aplicada em apenas uma etapa de impressão. Esta tinta apresentou comportamento adequado, diante do processo, com o teor de sólidos de 33,79 %, o que equivale a um erro de 1,91 %, o qual está associado ao erro entre a massa específica teórica e a experimental da tinta. É importante mencionar que o teor de sólidos ótimo para essa TPCC é bem próximo à concentração crítica de sólidos em volume (CCSV) determinada experimentalmente em 34,09 %, e que, com a TPCC T3 preparada nessas condições, foi obtido o depósito de $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ em ânodos e $0,6 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ em cátodos com o auxílio da variação de velocidade e pressão de impressão em apenas uma etapa de aplicação. Não foram feitos experimentos buscando-se determinar o teor mínimo de sólidos. No entanto, observou-se que valores acima de 25 % apresentavam comportamentos adequados em máquina.

Tack é uma grandeza adimensional, força por força, e as escalas dos diversos equipamentos de medida obtêm leituras diferentes para uma mesma tinta. O *tack* da TPCC T3 e da tinta serigráfica comercial foram determinados em *Tack-O-Scope B.V. MAV/EL100* da empresa *Test Print* e são apresentados na Figura 40.

Figura 40 – *Tack* inicial ($t = 0$) e sua variação com o tempo para uma tinta serigráfica comum (usada em estampa de tecidos) e para a tinta precursora da camada catalisadora.

O *tack* das tintas é obtidos no instante inicial ($t = 0$), e foram 55 U.T para a tinta serigráfica e 92 U.T. para a TPCC T3. Isso significa que a TPCC T3 apresenta maior resistência à separação em camadas que uma tinta comum, o que indica que a TPCC T3 dificilmente escorrerá através da tela antes ou após a impressão de eletrodos e que para seu uso serão necessárias pressões maiores que as necessárias para tintas comuns, o que foi verificado nos experimentos variando a pressão de impressão. Na Figura 40 pode ser ainda observado que o *tack* da tinta serigráfica comercial diminui ao longo do tempo, chegando a zero. Uma provável explicação seria devido à evaporação dos solventes durante a realização do ensaio. Já o *tack* da TPCC T3 não apresentou variação significativa ao longo do tempo. Este fato significa que não há acentuada evaporação do solvente, nem alteração das características da tinta por ação dos esforços realizados em máquina. Essas características garantem que o teor de sólidos em massa da TPCC T3 não apresentou alterações significativas em função do tempo, comprovando a estabilidade da tinta desenvolvida.

5.12 AUMENTO DE ESCALA.

Para um aumento de escala na produção de MEAs por impressão a tela é necessária a introdução de um sistema de corte semi-automático de espaçadores, membranas e eletrodos. Na Figura 41 são apresentas as facas de corte confeccionadas para este propósito e os materiais (membrana, eletrodo e espaçador) cortados com perfeição.

Figura 41 - Faca corte de (a) espaçadores; (b) membranas; (c) eletrodos; e (d) os materiais cortados.

Como resultado do uso de facas de corte o tempo de preparo de espaçadores foi reduzido de cerca de uma hora a menos de um minuto por espaçador. Houve grande ganho de tempo no corte de eletrodos, e em todos os casos houve o benefício da precisão e da reprodutibilidade inerentes ao processo. Visando também o aumento de escala, foi desenvolvido um sistema de preparo de TPCC visando um aumento de escala do processo. Na Figura 42 são apresentadas as duas partes do equipamento desenvolvido.

Figura 42 - Partes do equipamento desenvolvido: (a) para dispersão dos componentes da tinta e (b) para concentração da massa sólida mediante aquecimento para remoção dos solventes.

Com o sistema para preparo de TPCC foi possível o preparo de 500 gramas de TPCC por batelada. Todo o processo de preparo dessa tinta demandou apenas 10 horas de operação, sem ocorrerem perdas significativas de material no processo.

Na Figura 43 é apresentada a curva de polarização de uma MEA de 248 cm² preparado para aplicação em módulo de potência.

Figura 43 - MEA de 248 cm² para módulo de potência. Com a aplicação de 0,4 e 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² em ânodos e cátodo, respectivamente. Avaliação em célula de 248 cm² a 55 °C alimentada com hidrogênio a 65 °C e oxigênio a 60 °C, ambos com 1 bar de pressão absoluta (sem pressurização).

Como pode ser verificado na Figura 43 o desempenho apresentado pelo MEA 30, com 248 cm² é de 360 mA.cm⁻² e 216mW.cm⁻² a 0,6 mV. O que é um desempenho aceitável uma vez que MEAs maiores normalmente apresentam menores densidades de corrente e de potência.

5.13 ESTIMATIVA DE CUSTO

Considerando-se o potencial de operação de 0,6 V, o desempenho de 360 mA.cm⁻² e um consumo de 20 % do total de energia gerada por sistemas auxiliares do próprio módulo de potência, são necessários 23 MEAs de 248 cm² para a geração de 1 kW de energia elétrica. Os dados apresentados a seguir foram obtidos de empresas de venda de reagentes químicos e do histórico de compras do IPEN. Os orçamentos disponíveis são apresentados nos anexos A, B, C, D e E. Na tabela 11 são apresentados os custos de materiais para o preparo da TPCC.

Tabela 11 – Custo da tinta precursora da camada catalisadora (T3).

TPCC T3 (210,33 g)	Quantidade	Un.	Custo unitário	Custo (USD)
Eletrocatalisador	45,335	g	36,09 USD / g	1.636,14
Ionômero de Nafion em solução	0,458	L	370 USD / L	169,46
etileno glicol	0,121	ml	160 USD / L	19,36
1-heptanol	0,010	L	290 USD / L	2,90
Total				1.827,86

Os valores da Tabela 11 são apresentados em dólar americano, devido ao fato dos produtos de custo mais significativo serem importados, e equivalem a R\$ 3.290,15 (cotação do dólar a R\$ 1,80). Na Tabela 12 são apresentados os principais custos com outros materiais.

Tabela 12- Custo dos outros materiais utilizados no preparo de MEAs

Outros materiais	Quantidade	Preço	Unidade	Valor
Tecido de carbono	46	80,00	USD/un.	3.680,00
Membrana Nafion 115	23	1,25	USD/un.	28,75
Ácido sulfúrico	0,10	200	USD / L	20,00
Peróxido de hidrogênio	0,03	232	USD/L	6,96
Total				3.735,71

Na tabela 12 os materiais de custo mais elevados são importados, o que tornou conveniente apresentar os custos em dólar (R\$ 1,80), sendo o custo total equivalente a R\$ 6.724,28. Na tabela 13 São estimados os custos aproximados com mão de obra.

Tabela 13 - Custos com mão de obra para produção de MEAs.

Mão de obra (R\$ 100,00/h)	Tempo (h)	Custo hora/homem
Tratamento da membrana	12	R\$ 1.200,00
Preparo da tinta	12	R\$ 1.200,00
Impressão dos eletrodos	3	R\$ 300,00
Prensagem de MEAs	12	R\$ 1.200,00
Total	39	R\$ 3.900,00

Na tabela 14 são apresentados os principais equipamentos com uma proposta de depreciação dos mesmos, chegando a um custo mensal.

Tabela 14 – Custos, depreciados mensalmente, dos equipamentos necessários para o preparo e aplicação da tinta precursora da camada catalisadora na confecção de MEAs.

Equipamentos	Preço	Depreciação (anos)	Custo mensal R\$
Máquina de impressão a tela	5.380,00	20	22,42
Balança	2.600,00	10	21,67
Estufa	2.260,00	10	18,83
Dispersor	3.000,00	10	25,00
Sistema de agitação com aquecimento	3.000,00	10	25,00
Total			112,92

O custo depreciado dos equipamentos (R\$ 112,92) equivale a um custo hora (tomando por base 22 dias e 8 horas) de R\$ 0,68/hora. Assim, para as 39 horas previstas para todas as etapas de preparo dos MEAs existe um custo de R\$ 25,02 com equipamentos.

Finalizando, na Tabela 15 é apresentada a conclusão da estimativa de custos, o custo por kW de MEA e o custo por MEA de 248 cm².

Tabela 15 – Custo estimado dos MEAs para geração de 1 kW de energia elétrica considerando um consumo de 20 % da energia gerada no módulo de potência por seus próprios sistemas auxiliares.

Custo para a produção dos 23 MEAs	R\$	USD
Equipamentos	25,02	13,90
TPCC	3.290,15	1827,86
Membrana, GDL e outros materiais	6.724,28	3735,71
Mão de obra	3.900,00	2166,67
Total para 1 kW	13.939,45	7.744,14
Total por MEA	606,06	336,70

O custo estimado é altamente influenciado pelo custo da mão de obra e de materiais, em especial o tecido de carbono. Máquinas de impressão para maiores dimensões podem permitir a impressão de vários eletrodos ao mesmo tempo, reduzindo o custo de impressão e o custo de mão de obra. Mesmo assim, MEAs comerciais para células de 25 cm² têm preço de venda de 80 USD por unidade. Assim, conclui-se que o custo de

336,70 USD por MEAs de 248 cm^2 é um valor satisfatório para comercialização. No entanto, o desempenho dos MEAs pode ser ainda melhorado em trabalhos para redução do custo por kW.

6 CONCLUSÕES

O sistema de impressão a tela foi ajustado à aplicação da tinta precursora da camada catalisadora em apenas uma etapa de impressão, de modo que com a mesma matriz de impressão e a mesma tinta foi realizado o preparo de cátodos e ânodos com as cargas de 0,6 e 0,4 mg_{Pt}.cm⁻², respectivamente. A aplicação da camada catalisadora sobre a camada difusora de gases mostrou-se mais fácil, rápida e reprodutível que a aplicação sobre a membrana polimérica, permitindo o preparo de eletrodos de diversas dimensões, para a produção de MEAs, e evitou a exposição da membrana a ciclos térmicos antes da etapa de prensagem. Foram preparados eletrodos de até 248 cm⁻², e foi verificado que MEAs preparados em apenas uma etapa de impressão por eletrodo apresentaram desempenhos, no potencial de operação de célula (0,6 V), acima dos apresentados por MEAs preparados com eletrodos produzidos por varias repetições do processo de aplicação.

O tecido de 50 l.cm⁻¹ e a resina “Dualfim AG” são as melhores opções disponíveis comercialmente para o preparo da matriz de impressão a tela, para a aplicação da tinta precursora da camada catalisadora formulada, no preparo de eletrodos, para confecção de MEAs, em função do volume de tinta que o tecido permite que seja transferido a cada impressão, e em função da delimitação da área de impressão feita com tal resina não solubilizar-se quando em contato com os componentes da tinta formulada.

O estudo de tensão superficial mostrou-se fundamental para o preparo de tintas precursoras da camada catalisadora adaptadas aos substratos de impressão, permitindo a transferência do volume de tinta pré-determinado, por eliminar a repulsão que um substrato oferece a uma tinta quando essa propriedade não está adequada. O que possibilitou uma maior distribuição da camada catalisadora aplicada na camada difusora de gases e resultou em maior desempenho na faixa de potencial de operação (0,6 V). Assim, com a adequada proporção entre os componentes utilizados na formulação e com uma adequada tensão superficial, a tinta precursora da camada catalisadora desenvolvida apresentou todas as características necessárias ao processo de aplicação por impressão a tela, e as caracterizações para verificação do teor de sólidos pré-determinado, e para determinação

de massa específica, viscosidade e *tack*, foram parâmetros suficientes para garantir sua reprodutibilidade e aplicabilidade por impressão a tela.

A ativação dos MEAs produzidos por 3,5 horas mostrou-se suficiente para a eliminação de resíduos dos solventes da tinta formulada nos sítios catalíticos dos mesmos. Não havendo, portanto, a necessidade de realização de tratamentos químicos posteriores.

O uso do sistema de corte e vinco para o preparo de espaçadores, corte da membrana e de eletrodos reduziu acentuadamente os tempos destas atividades, que passaram a ser realizadas com maior qualidade e alta reprodutibilidade. No entanto, no caso dos espaçadores, a aplicação industrial depende de estudos de viabilidade financeira em função das perdas de material inerentes ao processo. O equipamento desenvolvido para o preparo de tinta precursora da camada catalisadora permitiu o preparo de grandes quantidades de tinta em tempos cerca de 30 vezes menores que o necessário ao processo utilizado em laboratório.

A secagem de eletrodos por 20 minutos em estufa a 120 °C e a prensagem de MEAs a 395 kgf.cm⁻² por 10 minutos a 125 °C mostraram-se adequados ao preparo de MEAs de 25 cm² e de 248 cm² que apresentaram desempenhos de até 713 mA.cm⁻² e até 360 mA.cm⁻² no potencial de operação de célula (0,6 V), respectivamente.

O custo de 336,70 USD por MEAs (248 cm²) é um valor satisfatório para comercialização. No entanto, o desempenho dos MEAs pode ser ainda melhorado nos próximos trabalhos proporcionando uma maior redução do custo por kW.

O processo desenvolvido neste trabalho é inovador por ser mais rápido e reprodutível que os divulgados no estado da técnica, e permitiu a produção de MEAs de alto desempenho (até 713 mA.cm⁻² a 0,6 V), com custo comercialmente competitivo, objetivo principal deste trabalho.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

A continuação deste estudo envolve vários complementares, que podem resultar em MEAs de desempenhos superiores, de alta área geométrica de eletrodo, reproduzível e em escala pré-industrial. As sugestões são:

- 1) Estudar o uso de outros compostos como formadores de poros para MEAs produzidos por impressão a tela.
- 2) Estudar a adição de formadores de poros, de carbono hidrofílico, de carbono hidrofóbico, ou de misturas destes aos eletrodos, verificando o aumento do teor de ionômeros de Nafion em variadas proporções em relação ao teor de sólidos totais.
- 3) Estudar uma possível redução da carga de platina nos eletrodos.
- 4) Estudar tratamentos da membrana polimérica alternativos, que contribuam para o aumento de desempenho de MEAs.
- 5) Estudar o preparo de camadas difusoras de gases também por impressão a tela.
- 6) Realizar testes de longa duração, confiabilidade, com os melhores resultados obtidos neste e nos próximos trabalhos.
- 7) Estudar a aplicação da camada catalisadora somente na direção dos canais de fluxo de reagentes, depositando outro composto na região das paredes das placas de difusão de gases.
- 8) Estudar a formação de eletrodos em camadas com variações dos constituintes das mesmas e estudar a associação do processo de impressão a tela com outros métodos de aplicação, como por exemplo, impressão por jato de tinta (*ink Jet*).

8 TRABALHOS RESULTANTES DA DISSERTAÇÃO

A partir dos desenvolvimentos realizados no decorrer da presente dissertação foram produzidos, até o momento, 2 artigos científicos e 4 pedidos de patentes. São eles:

BONIFÁCIO, R. N.; CUENCA, R. LINARDI, M.; Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) por impressão a tela. [NO PRELO]

BONIFÁCIO, R. N.; CUENCA, R.; PASCHOAL, J. O. A.; LINARDI, M.; The importance of surface tension in the preparation of an ink to form the catalyst layer of membrane electrode assemblies for sieve printing for use in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). [NO PRELO]

BONIFÁCIO, R. LINARDI, M. Tinta precursora da camada catalisadora para o preparo de eletrodos para célula a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC). 06 abr. 2010.

BONIFÁCIO, R. LINARDI, M. Processo de produção de tinta precursora de camada catalisadora para o preparo de eletrodos para célula a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC). 06 abr. 2010.

BONIFÁCIO, R. LINARDI, M. Conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) por impressão a tela e prensagem a quente. 06 abr. 2010.

BONIFÁCIO, R. LINARDI, M. Processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (pemfc) por impressão a tela e prensagem a quente. 06 abr. 2010.

ANEXO A – COTAÇÃO DE BALANÇAS.

Caro Rafael, boa tarde!

Conforme nos falamos ao telefone, segue catálogos dos modelos especificados.

AR3130 - 310g x 0,001g - 2.330,00
ARA520 - 510g x 0,001g - 2.100,00
ARC120 - 3100g x 0,01g - 2.600,00
AV313P 310g x 0,001g - 3.900,00

Atenciosamente.

ALEXANDRE RAMOS
Toledo do Brasil Indústria de Balanças Ltda
Comunicação com o Mercado - Vendas
Tel: . 11 4356-9047 / 0800 554122
Fax: 11 4356-9472
FFalexandre.ramos@toledobrasil.com.br
Visite o site: www.toledobrasil.com.br

ANEXO B – COTAÇÕES DE MÁQUINAS DE IMPRESSÃO A TELA.

<p>SILKSMAQ INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA Fone/Fax: 0 XX (19) 3451-6384 www.silksmaq.com.br contato@silksmaq.com.br</p>
<p>Limeira, 29 de outubro de 2009.</p>	
<p>Rafael</p>	
<p><u>ORÇAMENTO</u></p>	
<p>VALOR PROMOCIONAL FEIRA DE 2009</p>	
<p>Ref. 01 Impressora Semi-Automática Auto Silk (A.T.S) 0.40 x 0.30</p>	
<p>Entrada de R\$ 1.700,00 + 4 x R\$ 995,00 = R\$ 5.680,00 ou a Vista = R\$ 5.380,00</p>

<p>Foto Ilustrativa</p>	
<p>ESPECIFICAÇÕES:</p>	
<ul style="list-style-type: none"> - Conjunto impressor mecânico (acionamento automático do rodo e espátula), o processo de levantar e abaixar o quadro feito manualmente; - Suporte de quadro regulável, basculante com amortecedores e contra-peso; - Regulador de altura (fora-contato); - Tampo ajustável de fácil regulagem (20mm de deslocamento); - Bomba de vácuo de alta potência e baixo nível de ruído e vibração; - Voltagem do motor 220V. 	
<p>Av. Mar. Arthur Costa e Silva, 181 - Jd. São Luís</p>	<p>Limeira – SP CEP: 13487-220</p>

SILKSMAQ INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA

Fone/Fax: 0 XX (19) 3451-6384

www.silksmaq.com.br contato@silksmaq.com.br

Condições de Pagamentos:

1º pag. a vista na confirmação do pedido com depósito bancário antecipado.

2º pag. para 28 dias a partir da saída do equipamento.

3º pag. para 56 dias a partir da saída do equipamento.

4º pag. para 84 dias a partir da saída do equipamento.

5º pag. para 112 dias a partir da saída do equipamento.

Prazo Médio de Saída do Equipamento da Empresa: a combinar.

Frete FOB: Pago pelo destinatário.

Validade do Orçamento: 07 dias após a data de emissão.

Banco para Depósito:

ITAU

BRASIL

BRABESCO

Ag.: 0279

Ag.: 3383-9

Ag.: 2393-0

Cta.: 39358-1

Cta.: 6755-5

Cta.: 001251-3

Favorecido: Silksmaq Ind. e Com. Ltda.

OBS: Para compras a prazo a efetuação do 1º pagamento com depósito bancário deverá ser feito somente após a aprovação do cadastro.

ORÇAMENTO SEM VALIDADE PARA FINS DE FINANCIAMENTO.

SILKSMAQ IND. E COM. LTDA

Alessandra

Av. Mar. Arthur Costa e Silva, 181 - Jd. São Luís

Limeira - SP

CEP: 13487-220

SILKSMAQ INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA
Fone/Fax: 0 XX (19) 3451-6384
www.silksmaq.com.br contato@silksmaq.com.br

Limeira, 29 de outubro de 2009.

Rafael

ORÇAMENTO

Ref. 01 Impressora Silkvacuo LM (Impressão Mecânica) 0,50 x 0,40:
Capacidade máxima de quadro 80 x 60 Área máxima de impressão 50 x 40

Valor 4 x 785,00 = R\$ 3.140,00 ou a Vista R\$ 2.970,00

Foto Ilustrativa

ESPECIFICAÇÕES:

Esta máquina foi desenvolvida para agilizar o trabalho de impressão, pois possui um mecanismo que regula a pressão do rodo e espátula permitindo uma perfeita descarga de tinta e cobertura.

O movimento do conjunto impressor consiste em um travamento automático no momento da impressão, diminuindo o esforço físico do operador, pois o conjunto movimenta sobre eixos e mancais deslizantes.

Ideal para impressões em: adesivos, banners, embalagens, sublimação, etc.

SILKSMAQ INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA

Fone/Fax: 0 XX (19) 3451-6384

www.silksmaq.com.br contato@silksmaq.com.br

Características:

- Conjunto impressor mecânico (acionamento manual);
- Suporte de quadro regulável, basculante com amortecedores e contra-peso;
- Regulador de altura (fora-contato);
- Tampo ajustável de fácil regulagem (20mm de deslocamento);
- Bomba de vácuo de alta potência e baixo nível de ruído e vibração;
- Voltagem do motor 110V ou 220V, conforme pedido do cliente.
- Acompanha um CD explicando o manuseio do equipamento.

Condições de Pagamentos:

- 1º pag. a vista com depósito bancário na confirmação do pedido
- 2º pag. p 28 dias da saída do equipamento
- 3º pag. p 56 dias da saída do equipamento
- 4º pag. p 84 dias da saída do equipamento

Prazo Médio de Saída do Equipamento da Empresa: 7 dias úteis após a confirmação do pedido

Frete FOB: Pago pelo destinatário

Banco para Depósito:

ITAU

BRASIL

BRABESCO

Ag.: 0279

Ag.: 3383-9

Ag.: 2393-0

Cta.: 39358-1

Cta.: 6755-5

Cta.: 001251-3

Favorecido: Silksmaq Ind. e Com. Ltda.

SILKSMAQ IND. E COM. LTDA

Alessandra

Av. Mar. Arthur Costa e Silva, 181 - Jd. São Luís

Limeira - SP

CEP: 13487-220

ANEXO C – COTAÇÕES DE ESTUFAS E SEUS TERMÔMETROS.

Revest Arc

SOLUÇÕES EM ESTUFAS E FORNOS INDUSTRIAIS.

COTAÇÃO 2493 E-09

Empresa: IPEN
 Att: Sr. RAFAEL
 E-mail: rbonifacio@ipen.br
 Tel: (11) 3133-9284 (11) 7984-2057

Item 01

Quantidade: 01 peça

Estufa Modelo RVT E-100

- Peça estufa **MODELO RVT E- 100**
- Para aquecimento / armazenamento.
- Capacidade de 100 kilos.
- Controle de temperatura: Termostato
- **Temperatura de trabalho de 50° a 300°C.**
- Voltagem 220volts(monofásica)
- Dimensões internas: 440 altura X 330 Largura X 470mm Profundidade
- Número de bandeijas: 04 (tipo grelha removíveis)
- Peça com alta durabilidade diferenciada das existentes no mercado.

VALOR UNITÁRIO: R\$ 2.260,00

AFERIÇÃO DO TERMOSTATO COM CERTIFICADO: R\$ 180,00

Rua Juvenal Wey Nº 312 – Vila Guimarães – Sorocaba – SP – Cep: 18075-220
 Fones: 15 – 3418-8990 / 3418-8992 / 3418-8993 Fax: 15- 3418-8985
 E-mail: vendas@revestarc.com.br

Revest Arc

SOLUÇÕES EM ESTUFAS E FORNOS INDUSTRIAIS.

Item 02

Quantidade: 01 peça

Termômetro para estufa modelo RVT E-100

- Termômetro bimetalico com visor de 3"
- Temperatura de Trabalho de 0° a 350°C.
- Comprimento da haste 100mm vertical
- Rosca 1/2"

TERMÔMETRO AFERIDO COM CERTIFICADO: R\$ 250,00

Rua Juvenal Wey Nº 302 – Vila Guimarães – Sorocaba – SP – Cep: 18075-220
Fones: 15 – 3418-8990 / 3418-8992 / 3418-8993 Fax: 15 – 3418-8985
E-mail: [vendas@revestarc.com.br](mailto: vendas@revestarc.com.br)

Revest Arc

SOLUÇÕES EM ESTUFAS E FORNOS INDUSTRIAIS.

Item 03

Quantidade: 01 peça

Forno Modelo RVT F-100

- Peça forno MODELO RVT F- 100 DIG
- Para ressecamento / tratamento
- Capacidade de 100 kilos.
- Controlador de temperatura digital micro-processado
- **Temperatura de Trabalho de 0° a 400°C.**
- Voltagem 220volts (ou especificar voltagem)
- Dimensões internas: 310 altura X 310 Largura X 470mm Profundidade
- Número de bandeijas: 04
- Peça com alta durabilidade diferenciada das existentes no mercado.

VALOR : R\$ 5.750,00

AFERIÇÃO DO TERMOSTATO E TERMOMETRO COM CERTIFICADO.

Rua Juvenal Wey Nº 312 – Vila Guimarões – Sorocaba – SP – Cep: 18075-220

Fones: 15 – 3418-8990 / 3418-8992 / 3418-8993 Fax: 15- 3418-8985

E-mail: [vendas@revestarc.com.br](mailto: vendas@revestarc.com.br)

Revest Arc

SOLUÇÕES EM ESTUFAS E FORNOS INDUSTRIAIS.

Item 04

Quantidade: 01 peça

Termômetro para forno modelo RVT F-100

- Termômetro bimetalico com visor de 3"
- Temperatura de Trabalho de 0° a 400°C.
- Comprimento da haste 200mm vertical
- Rosca 1/2"

TERMÔMETRO AFERIDO COM CERTIFICADO: R\$ 250,00

Rua Juvenal Wey Nº 312 – Vila Guimarões – Sorocaba – SP – Cep: 18075-220
Fones: 15 – 3418-8990 / 3418-8992 / 3418-8993 Fax: 15- 3418-8985
E-mail: vendas@revestarc.com.br

Revest Arc

NORMAS APLICADAS NOS EQUIPAMENTOS:

- NBR 5410:2004
- NR10
- IEC 62208
- EN 50298
- NTT-11
- N-133 REVISÃO J (norma Petrobras)

ACESSE NOSSO SITE:

WWW.REVESTARC.COM.BR

Condições de pagamento : 28/42 dias (Após aprovação do cadastro)

Prazo de entrega : 05 dias úteis.

Validade da proposta : 05 dias úteis.

ICMS: incluso no valor do equipamento e destacado na nota fiscal.

Frete não incluso: FOB

Atenciosamente,

Luciano S. Colli.

Gerente Comercial / Div Estufas e Fornos

Fone: (15) 3418-8990/92/93

Cel: (15) 9122-4240 – (15) 9122-3942

E-mail: vendas@revestarc.com.br

05/11/2009

Rua Juvenal Wey Nº 302 – Vila Guimarães – Sorocaba – SP – Cep: 13075-220

Fones: 15 – 3418-8990 / 3418-8992 / 3418-8993 Fax: 15- 3418-8985

E-mail: vendas@revestarc.com.br

ANEXO D – COTAÇÃO DE MEMBRANA NAFION 115.

E.I. du Pont de Nemours and Company <small>WILMINGTON, DE 19880 U.S.A.</small>		Page 1 ORIGINAL	
		Proforma Invoice			
Delivery Note No.		Date 07-Nov-2008			
Customer No. 55292921		Customer Order Reference NAF034/08		Our Order Reference 7501428913	
Contact Person CARLA MARIA KLOTZ		Contact Telephone		Country of Destination Brazil	
Invoice To: COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEA -CNEN AV PROFESSOR LINEU PRESTES 2242 - CIDADE UNIVERSITARIA 05508-000 SAO PAULO SP - SP BRAZIL		Ship-to/Consignee: COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEA -CNEN AV PROFESSOR LINEU PRESTES 2242 - CIDADE UNIVERSITARIA 05508-000 SAO PAULO SP - SP BRAZIL			
Terms of Payment CASH IN ADVANCE		Payment Due 02-Feb-2009			
Shipping Date		Shipping Point DUPONT FAYETTEVILLE PLANT North Carolina USA		Terms of Sale CPT VIRACOPOS AIRPORT	
Item	Product & Description	Quantity	Unit Price	Unit	USD Amount
0020	D12381839	25.01	780,0000	SM	19.507,80
	NAF N115				
	Net Price before taxes				19.507,80
With the following configuration: Length 41,000 m / Width 0,610 m / Number of collapspieces 1 / Total area 25,01 m² Country of origin: USA					
These Commodities, Technology, or Software were exported to Brazil from the United States in accordance with the Export Administration Regulations. Diversion Contrary to the U.S. Law Prohibited An original signed copy of the Exporter's Commercial invoice is required to clear customs in Brazil and must be present with the Docs for clearing					
COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN AV. PROFESSOR LINEU PRESTES, 2242 - CIDADE UNIVERSITARIA SAO PAULO SP - BRASIL - CEP:05508-000 NAF034/08					
Please send remittance in USD Dollars with invoice no.(s) and account no to: E. I. du Pont de Nemours and Co. PO Box 7247-6533 Philadelphia PA 19170-6533 SWIFT: CITIUS33 Acct# 30639825			AMOUNT DUE		USD 19.507,80
Payment Reference:			Customer Code 66088640		Invoice No. 7691486819
Buyer's acceptance of the goods covered by this invoice shall constitute acceptance by the buyer of all terms and conditions of sale stated above and on the reverse side thereof. ® Registered Trademark of E.I. du Pont de Nemours and Company					

ANEXO E – COTAÇÃO DE ELETROCATALISADOR.

BASF
The Chemical Company

Date: 11-Sep-2008

QUOTE NUMBER
7042-RD-0808

Please reference this Quote number in all correspondence

BASF Fuel Cell, Inc.

ATTENTION: **Martha Lucia Mora Bejarano**
COMPANY: **Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio - CCCH**
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN / CNEN

Dear Martha,
Per your request, we are pleased to offer the following product quotation:

PART NUMBER	QTY	U/M	SPECIFICATION & SIZE	UNIT/PRICE	TOTAL PRICE
1 B1A30WP	300	ea	Carbon Cloth Designation A, 30wt-% Wet Proofing. Size: 33cm x 33cm. Lead Time: 6-7 Weeks	\$ 43.56	\$ 13,068.00
2 C2-20	150	gm	20% HP Pt on Vulcan XC-72R. Lead Time: 4-5 Weeks	\$ 36.09	\$ 5,413.50
3 C13-20/R	150	gm	20% HP Pt/Ru Alloy (1:1 a/o) on Vulcan XC-72R. Lead Time: 4-5 Weeks	\$ 41.80	\$ 6,270.00
4 B1A-R	10	ea	Carbon Cloth Designation A-rolled, Plain (No Wet Proofing). \$78.75 per linear meter. Total length: 10 LM Lead Time: 3-4 weeks	\$ 78.75	\$ 787.50
				DHL Shipping Rate: \$ 1,501.44	\$ 1,501.44
Total:				\$	27,040.44

Note: For all above products, the unit/price will change if quantity or piece size is changed.
TOTAL - FCA Somerset, N.J. Price in US Dollars:

TERMS

Terms: FCA, Somerset NJ, USA

Ship via: Preferred: Collect against your international courier acct (acct # needed) or your freight forwarder.
If not specified in PO: BASF FUEL CELL, Inc. will select Courier and actual transport charges will be added to Invoice
(Duty, Taxes or Other Payables due at country of destination are customer's responsibility)

Payment: Advance Payment

Bank Details: **Bank of America**
ABA# 026009593
Account# 9419939130
Swift Code: BOFAUS3N

Validity: 30 Days

Minimum: \$500.00 EXW for sale/shipment outside the USA

Buyer accepts "Terms and Conditions of Sale" Refer to website: www.etek-inc.com

Please contact me should you require any further information.
e-mail: carolyn.espaillat@basf.com www.BASF.com
Carolyn Espailat

Please reference this Quote Number in all correspondence. All Material is subject to prior sale.
Typographical and clerical errors are subject to correction.
BASF Fuel Cell, Inc. assumes no responsibility for the use of our products in the customers application.

39 Veronica Avenue, Somerset NJ 08873-6800 USA
T: +1 (732)-545-5100 F: +1 (732)-545-5170 sales@etek-inc.com
www.etek-inc.com / www.BASF.com

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **A economia do hidrogênio.** Agência regional da energia e ambiente da região autônoma da Madeira. Disponível em: http://www.arem.pt/download/brochuras/Brochura_hidrogenio.pdf
Acesso em: 22 jul. 2009.
- [2] AUSUBEL, J.H.; Energy and Environment: The Light Path. *Journal Energy Systems and Policy*, The Rockefeller University, New York, New York 10021-6399, volume 15, p. 181-188, 1991. Disponível em: <http://phe.rockefeller.edu/light_path/>.
- [3] População mundial superará 9,2 bilhões em 2050, estima ONU. *Folha de São Paulo*, 13 out. 2007. Disponível online em:<<http://www1.folha.uol.com.br/folha/mundo/ult94u373836.shtml>>
- [4] HERBERT, N. O aumento da população mundial. *Voice of America*, 24 ago. 2005, disponível em: <http://www.voanews.com/portuguese/archive/2005-08/2005-08-24-voa1.cfm?moddate=>. Acesso em: 24 jun. 2009.
- [5] Population division. In: United Nations. *World Population Prospects, the 2008 Revision*. 11 Mar. 2009. Acesso em: 08 ago.2009.
- [6] PEGURIER, E. A descarbonização da energia. *O Eco*, 03 jan. 2007. Disponível em: <http://www.oeco.com.br/todos-os-colunistas/47-eduardo-pegurier/17179-oeco_20214>. Acesso em: 08 ago 2009.
- [7] Metade da população do mundo viverá em cidades em 2008. *Jornal Nacional*, 23/10/2008. Disponível online:<http://jornalnacional.globo.com/Telejornais/JN/0,,10406-p-23102008,00.html>. Acesso em: 5 mar. 2010.
- [8] COSTA, P. H. F.; GODOY, P. R. T. **O capitalismo contemporâneo e as mudanças no mundo do consumo.** In: XI COLOQUIO INTERNACIONAL DE GEOCRÍTICA: LA PLANIFICACIÓN TERRITORIAL Y EL URBANISMO DESDE EL DIÁLOGO Y LA PARTICIPACIÓN. Universidade de Barcelona, 30 mai. 2008. Disponível em:<<http://www.ub.es/geocrit/-xcol/330.htm>> Acesso em: 24/06/09.
- [9] LINARDI, M.; Hidrogênio e Células a Combustível. *Economia e energia*, ano 11, nº66, fevereiro-março de 2008. Disponível em: <http://ecen.com/eee66/eee66p/hidrogenio_e_celulas_a_combustivel.htm>. Acesso em: 25/06/09.
- [10] WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.; *Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. Química Nova*. vol.25, n.3 pp. 470-476. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000300021&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 28 mai. 2009.
- [11] WENDT, H. ; GÖTZ, M.; LINARDI, M.; Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*. São Paulo, v. 23, n. 4, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2655.pdf>. Acesso em: 28 maio 2009.

- [12] TIMPANARO, A.; CARVALHO, E.; LANDI, G.; **Estudo das células a combustível, suas aplicações e propriedades**. Disponível em: <<http://www.if.usp.br/anaisgrad/volume01/p15.pdf>>. Acesso em: 26/06/2009.
- [13] FREY, T; LINARDI, M; **Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance**. *Electrochimica Acta*, vol. 50, p. 99-105, 2004. Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/2004/10239.pdf>>. Acesso em: 16/01/2010.
- [14] ANDRADE, A. B. **Desenvolvimento de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) por impressão à tela**. p. 43-82 Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/teses/24310.pdf>>. Acesso em: 29 jul. 2009.
- [15] STAMICARBON. ALFENSAR, M. **Porous electrode**. US Pat. 4.091.176, 23 maio 1976, 23 maio 1978.
- [16] OKADA, T.; “**Theory for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells. Part 1. The effect of impurity ions at the anode side on the membrane performances**” *National Institute of Materials and Chemical Research, MITI, Higashi 1 -1, Tsukuba, Ibaraki 305 -8565, Japan*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 465 (1999) 1–17.
- [17] JAPAN STORAGE BATTERY CO. TOTSUKA, K. **Gas diffusion electrode, method for manufacturing the same, and fuel cell with such electrode**. US Pat. 6.391.487, 13 jan. 2000, 21 maio 2002.
- [18] UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. RAISTRICK, I. **Electrode assembly for use in a solid polymer electrolyte fuel cell**. US Pat. 4.876.115, 3 mar. 1998, 24 out. 1989.
- [19] ZAWODZINSKI, A. T.; SPRINGER, T.E.; URLBE, F.; GOTTESFELD, S.; “**Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications**”. *Electronics Materials and Device Research, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos NM 87545, U.S.A.* *Solid State Ionics* 60 (1993) p.199-211. North-Holland.
- [20] YAN, Q.; TOGHIANI, H.; WU, J. Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments. **Journal of Power Sources**, v. 158, p 316-325, 2006.
- [21] UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION. TROCCIOLA, J. C.; ELMORE, D. E.; WINDSON, S. **Screen printing fuel cell electrolyte matrices**. US Pat. 4.000.006, 2 set. 1975, 28 dez. 1976.
- [22] TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED. FRANK, S. N.; FRANK, J. G. **Novel method for catalyst application to a substrate for fuel cell electrodes**. US Pat. 4.229.490, 1 set. 1978, 21 out. 1980.

- [23] DIAMEND SHAMROCK CORPORATION. COVITCH, M. J.; HEIGHTS, C.; BENEZRA, L. L.; CALIF, S.J.; VAUSS, E. M. **Solid polymer electrolytes and electrode bonded with hydrophylic fluorocopolymers.** US Pat. 4.469.579, 20 set. 1982, 4 set. 1984.
- [24] PROTOTECH COMPANY. LINDSTROM, R. W. **Electrocatalytic gas diffusion electrode employing thin carbon cloth layer.** US 4.647.359. 16 out. 1985, 3 mar. 1987.
- [25] UNIVERSITY OF CALIFORNIA. WILSON, M. S. **Membrane catalyst layer for fuel cells.** US Pat. 5.234.777, 29 jul. 1991, 10 ago.1993.
- [26] GENERAL MOTORS CORPORATION. SWATHIRAJAN, S.; MILKHAIL, Y. M. **Method of making membrane electrode assemblies for electrochemical cells and assemblies made thereby.** US Pat. 5.316.871, 6 ago. 1994, 31 mai. 1994.
- [27] CHLORINE ENGINEERS CORP. HARADA, H. **Method for fabricating gas diffusion electrode assembly for fuel cells.** US Pat. 5.399.184, 30 abr. 1993, 21 mar. 1995.
- [28] MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD. UCHIDA, M.; AOYAMA, Y.; EDA, N. **Solid polymer type fuel cell and method for manufacturing the same.** US Pat. 5.474.857, 27 jun. 1994, 12 dez. 1995.
- [29] BCS TECHNOLOGY INC. DHAR, H. P. **Method for catalyzing a gas diffusion electrode.** US Pat. 5.521.020, 14 out. 1994, 28 mai.1996.
- [30] DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT, FISCHER, A. WENDT, H. ZUBER, R. **Gas diffusion electrode for membrane fuel cell and method of its production.** US Pat. 5.861.222, 24 mar. 1997, 19 jan. 1999.
- [31] THE DOW CHEMICAL COMPANY. MUSSELL, R. D. **Electrode ink for membrane electrode assembly.** US 5.869.416, 31 jul. 1997, 9 fev. 1999.
- [32] JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY. FROSST, J. C.; GASCOYNE, J. M.; HARDS, G. A.; WILKINSON, D. P.; PRATER, K. B. **Manufacture of electrodes.** US Pat 5.871.860, 17 jul. 1997, 16 fev. 1999.
- [33] DE NORA S.P.A. RAMUNNI, E. R.; MILANESE, S. D.; KIENBERGER, M. **Gas-diffusion electrodes for polymeric membrane fuel cell.** US Pat. 6.017.650, 7 abr. 1998, 25 jan. 2000.
- [34] TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA. OZAKI, T.; KAWAHARA, T. **Electrode for fuel cell and a method for producing the electrode.** US Pat. 6.280.872, 10 dez.1999, 28 ago. 2001.
- [35] JAPAN STORAGE BATTERY CO. LTD. TOTSUKA, K. **Gas diffusion electrode, method for manufacturing the same, and fuel cell with such electrode.** US Pat. 6.391.487, 13_jan. 2000, 21 mai. 2002.

- [36] GENERAL MOTORS CORPORATION. HULETT, J. S. **Method of making mea for pem/spe fuel cell**. US Pat. 6.074.692, 10 abr. 1998, 13 jun. 2000.
- [37] ANDRADE, A.B; BEJORANO, M. L. M; CUNHA, E,F; ROBALINHO, E; LINARDI, M; Fabrication of High Precision PEMFC Membrane Electrode Assemblies by Sieve Printing Method. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, vol. 6 mai 2009.
- [38] HARKE IMAGING. **About screen printing**. Disponível em: <http://www.harke.com/index.php?id=229>. Acesso em: 28 Fev. 2010.
- [39] FAZENDA, J. M. R; DINIZ, F.D. **Introdução, história e composição básica**. Em: Tintas e Vernizes, Ciência e Tecnologia. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. São Paulo, 3ª Ed. Edgard Blucher, 2005. p. 8-9.
- [40] NATALENSE, J. C; WRIGHT, A; MERTENS, J; STEINBRUNNER, J; SASKSHAUG, L; PLATA, R. B; ZWEIFEL, D; PHUC, D. T. N. **Solventes**. Em: Tintas e Vernizes, Ciência e Tecnologia. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. São Paulo, 3ª Ed. Edgard Blucher, 2005. p. 498-518.
- [41] Handbook of Chemistry and Physics. 66th Edition. CRC, Press inc. Boca Raton, Florida. 1985-1986.
- [42] CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Carlos, SP.: Artliber, 2002. p. 57-66.
- [43] ROCHA, A.N; KAIRALLA, R.B; FERRACIOLI, A. C; FILHO, C.A. **Aditivos**. Em: Tintas e Vernizes, Ciência e Tecnologia. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. São Paulo, 3ª Ed. Edgard Blucher, 2005. p. 436-487.
- [44] GUINDALINI, J. V. **Pintura automotiva**. Em: Tintas e Vernizes, Ciência e Tecnologia. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. São Paulo, 3ª Ed. Edgard Blucher, 2005. p.642-659.
- [45] KAIRALLA, R.B; MACHADO, J.R. **Princípios de formulação**. Em: Tintas e Vernizes, Ciência e Tecnologia. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. São Paulo, 3ª Ed. Edgard Blucher, 2005. p. 524-567
- [46] GNECCO, C. **Ensaio para determinação da composição e caracterização de tintas**. Em: Tintas e Vernizes, Ciência e Tecnologia. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. São Paulo, 3ª Ed. Edgard Blucher, 2005. p. 944-993.
- [47] CUENCA, R. **Tintas pastosas**. Processo de fabricação de tintas de impressão / tintas pastosas. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Theobaldo de Nigris, São Paulo, 2003. p.6-21.
- [48] KAIRALLA, R. B; GIANFARDONI, A. L. C; PRADO, P. S; TIANO, P. C. M. **Processo de fabricação**. Em: Tintas e Vernizes, Ciência e Tecnologia. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. São Paulo, 3ª Ed. Edgard Blucher, 2005. p. 570- 612.

- [49] MATOS, B. R. *Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos Náfion® – TiO_2 para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica*. Dissertação (mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/teses/24077.pdf>>.
- [50] LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. Pós-graduação em tecnologia nuclear – materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.
- [51] BALDO, W. R.; BUENO, S. A. A.; SALIBA, A. M.; LINARDI, M. **Estudo de alguns parâmetros de produção de conjuntos membrana/eletródo de células a combustível do tipo PEM**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Laboratório de Células a Combustível PEM. São Paulo, Brasil. Disponível em: <<http://www.seeds.usp.br/pir/arquivos/congressos/CLAGTEE2003/Papers/RNCSEP%20B-133%20.pdf>>. Acesso em: 30/06/2009.
- [52] TICIANELLI, E. A; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica, princípios e aplicações*. São Paulo, 2ª ed. EDUSP, 2005. p. 77-104
- [53] RESENDE, W.; BEJARANO, M.; BONIFÁCIO, R. N.; LINARDI, M. **Thiele modulus (ϕ_{Th}) as a tool to predict the best cathode catalyst and the influence of pore former on the efficiency of proton exchange membrane fuel cells. [NO PRELO]**